

Année 1936

N°

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy
(MENTION SCIENCES)

PAR

François CLAUSE

Ingénieur-Chimiste I. C. N.

Licencié ès sciences

Préparateur à la Faculté des Sciences de Nancy

**1^{re} Thèse : Contribution à l'étude de l'analyse immédiate
des Ciments**

2^e Thèse : Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 26 Octobre 1936 devant la Commission d'examen

Président . . . MM. CORNUBERT

**Examineurs . } TRAVERS
LAFFITTE**

NANCY

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS

Angle des rues de Solignac et Henri-Lepage

1936



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Année 1936

N°

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

(MENTION SCIENCES)

PAR

François CLAUSE

Ingénieur-Chimiste I. C. N.

Licencié ès sciences

Préparateur à la Faculté des Sciences de Nancy

1^{re} Thèse : Contribution à l'étude de l'analyse immédiate
des Ciments

2^e Thèse : Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 26 Octobre 1936 devant la Commission d'examen

Président . . . MM. CORNUBERT

Examineurs . } TRAVERS
LAFFITTE

NANCY

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS

Angle des rues de Solignac et Henri-Lepage

1936

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen: M. CORNUBERT

Assesseur: M. GAIN

Doyen honoraire: M. LEAU

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE, GUYOT,
DARMOIS E., GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS G.

Maîtres de conférences honoraires: MM. FÉRÉE, DELATOUR,
RICHARD, FRIEDEL

Professeurs:

MM. CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
N.	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie organique.
LONGCHAMBon	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
N.	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
CHEVALLIER	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.
JOLY	Géologie de Lorraine.

Maîtres de conférences:

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques appliquées.
POIROT	Physique.
LAPORTE	Physique.

Chargé de cours:

M. DUBREIL	Analyse supérieure.
------------------	---------------------

Secrétaire: N.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MON MAITRE

M. A. TRAVERS

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy
Directeur de l'Ecole Supérieure des Industries Chimiques

Hommage respectueux.

INTRODUCTION

Ce travail fait suite aux recherches effectuées sous la direction de M. A. TRAVERS, Directeur de l'Ecole Supérieure des Industries Chimiques, dans les laboratoires de la Faculté des Sciences de Nancy.

Il est plus particulièrement une application des connaissances acquises sur les constituants purs des ciments, à l'étude de l'analyse immédiate des divers types de liants hydrauliques.

Dans le début de ce travail nous étudions le dosage de la chaux libre dans les ciments. Il nous est apparu que les aluminates hydratés du type basique étudiés par MM. TRAVERS et J. SEHNOUTKA et MM. TRAVERS et P. LEDUC, sont modifiés par l'introduction du réactif utilisé; leur chaux de constitution intervient pour augmenter les résultats. Les silicates mono et bicalciques hydratés sont peu ou pas modifiés par le réactif. Suivent des applications dans le chapitre II.

Dans la troisième partie nous présentons une étude sur la dissolution des aluminates anhydres et hydratés. Suivent également des applications à l'analyse immédiate des aluminates dans les ciments.

Dans la dernière partie nous étudions la fixation du sulfate de chaux dans les ciments à base de laitier. L'existence dans ces liants du sulfo-aluminate de

chaux, dit « sel de Candlot », après la prise, nous semble devoir être mise en doute.

A notre Maître, M. le Professeur TRAVERS nous exprimons toute notre reconnaissance et tous nos remerciements pour la paternelle bienveillance avec laquelle il a dirigé nos recherches et pour les facilités qu'il a bien voulu nous accorder.

Nos remerciements vont également à MM. les Professeurs CORNUBERT et LAFFITTE qui ont bien voulu examiner notre travail.

Nous tenons également à remercier nos camarades R. DIEBOLD, X. THIESSE et J. FUSS de l'aide matérielle apportée dans notre travail et de la franche camaraderie qu'ils ont fait régner au laboratoire.

CHAPITRE PREMIER

Etude du Dosage de la Chaux libre dans les Ciments anhydres et hydratés

Cette étude a été entreprise à l'occasion de plusieurs dosages de chaux libre que nous avons eu à effectuer sur différents ciments; nous avons essayé successivement plusieurs méthodes mais certains résultats ne furent pas concordants et d'autres pas fidèles; enfin la plupart des modes opératoires étaient vraiment trop longs. La littérature chimique est assez peu précise à ce sujet; on trouve bien de ci, de là, à l'occasion de descriptions de mode opératoire, quelques critiques et de courtes études; de temps à autre paraissent des modifications de détail au sujet des principales méthodes utilisées.

L'intérêt d'un dosage exact de la chaux libre est cependant grand. Dans la fabrication par exemple, on peut suivre par des prises successives la combinaison de la chaux en fonction des températures réalisées. Lors de l'utilisation du liant il est intéressant de connaître sa teneur en chaux non combinée. Pendant le durcissement enfin, des réactions se produisent; il est intéressant de savoir si elles sont accompa-

gnées ou non d'une libération de chaux. On sait en effet que durant la prise du ciment Portland, une partie de la chaux devient libre, et c'est ce constituant relativement soluble qui est la cause de la désagrégation des mortiers. Pour des ouvrages qui doivent résister à la corrosion il faudra que cette libération soit la plus faible possible.

Signalons l'étude de V. RODT (1); c'est la plus complète que nous ayons trouvée. RODT passe en revue tous les procédés connus du dosage de la chaux libre, mais il reste sur les positions d'un observateur; il cite les critiques formulées par différents chercheurs. Il n'est d'ailleurs question presque toujours que des ciments *anhydres*.

Enfin un travail important et récent a été fait par SCHLAPFER et BUKOWSKI (2) avec la méthode au glycol. Nous y reviendrons plus loin en détail à l'occasion de notre travail. Mais nous n'avons trouvé nulle part d'étude scientifique complète de ce problème.

TANANAEFF et KÜLBERG (3) ont présenté un dosage dont le principe très élégant semblait inattaquable: on agite 0,5 gr. de ciment avec une solution de Hg Cl^2 dans l'alcool absolu. Il se produit:



On filtre, on lave à l'alcool absolu et le filtre conte-

(1) V. RODT, Zement, 1934.

(2) Untersuchungen über die Bestimmung des freien Kalkes und des Kalziumhydroxydes in Zementklinkern, Zementen, Schlacken und abgebundenen hydraulischen Mörteln, von P. SCHLAPFER und R. BUKOWSKI, Mitteilung aus der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt an der E.T.H. Zürich, juin 1933.

(3) N.-A. TANANAEFF und L.-M. KÜLBERG, Zeitschrift für analytische Chemie, 1932. Band 88, Heft 5/6. Zement, 1932, n° 34.

nant HgO est agité avec une solution alcoolique d'iodure de potassium.



On titre à l'acide chlorhydrique $n/10$ et la chaux est déduite de la quantité de potasse trouvée. V. RONT (déjà cité) trouve que la méthode est inutilisable; SCHLAPFER et BUKOWSKI (4) sont du même avis; ils ont constaté que la première réaction ne se produit que si on utilise de l'alcool aqueux. Nous avons vérifié que même en prenant une solution de Hg Cl_2 dans l'alcool absolu additionné de 30 % d'eau, la réaction n'est pas totale. L'addition de billes de verre au ciment n'a pas d'influence quand l'alcool est anhydre; elle fait avancer la réaction quand il est hydraté sans cependant la rendre totale, même avec 20 % d'eau.

La méthode de KONARZEWSKI (5) est beaucoup trop longue; le mélange phénol-alcool ne dissout la chaux que très lentement, même quand on part de chaux pure tamisée.

Il faudrait alors la broyer à une très grande finesse. SCHLAPFER qui a appliqué cette méthode à des ciments anhydres et hydratés reconnaît aussi qu'elle est trop longue, mais trouve qu'elle donne de bons résultats ou tout au moins analogues à ceux donnés par la méthode au glycolate.

La méthode d'EMLEY consiste à chauffer le ciment à l'ébullition avec un mélange de $1/5$ ou $1/6$ de glycérine dissoute dans l'alcool absolu en présence de

(4) Déjà cité, voir note 2.

(5) KONARZEWSKI, *Chem Metallurgische Zeitschrift*, Metallbörse, 1932, p. 595.

phénolphthaléine. On chauffe dans un erlenmeyer avec un réfrigérant ascendant. On dose directement dans l'erlenmeyer avec une solution alcoolique d'acétate d'ammonium à $2N/10$; on recommence l'opération et les titrages jusqu'à ce que la coloration rouge ne réapparaisse plus. C'est la méthode la plus employée; avec un broyage très poussé nous avons réussi des dosages en une heure sur des ciments anhydres et hydratés.

C'est la méthode de SCHLAPFER qui a retenu notre attention. Au point de vue théorique elle est très voisine de la méthode d'EMLEY au glycérate et elle nous a presque toujours donné les mêmes résultats; à cela rien d'étonnant, car les deux polyalcools glycéline et glycol, très voisins au point de vue chimique, ne peuvent vraisemblablement agir que de la même façon et donner des composés analogues avec la chaux. Comme la méthode d'EMLEY est, semble-t-il, la plus employée, nous avons trouvé intéressant de travailler avec une méthode reposant sur des conceptions théoriques analogues, mais de mode opératoire nettement plus rapide: la méthode au glycol.

SCHLAPFER opère avec des quantités de glycol variables de 10 à 60 cm³. Il a recherché comment la chaux anhydre et la chaux hydratée réagissaient en fonction de la durée de l'opération et en fonction de la température. En 30 minutes quelle que soit la quantité de glycol, pour une prise d'essai de 100 mmgrs de CaO à 70-75°, la quantité dissoute est toujours supérieure à 90 %. Avec la chaux hydratée les résultats sont pratiquement presque aussi bons. D'après lui

MgO et $\text{Mg}(\text{OH})^2$ ne réagissent que très peu sur le glycol. BeO pas du tout, mais SrO, $\text{Sr}(\text{OH})^2$, BaO et $\text{Ba}(\text{OH})^2$ réagissent mieux que la chaux.

La vitesse de réaction croît toujours avec la température; il ne faut jamais, dit-il, dépasser 80° parce que le glycol pourrait se décomposer. Dans nos essais à 190° nous n'avons cependant jamais remarqué de décomposition.

SCHLAPFER a observé, comme nous-mêmes, que lorsqu'on ajoute de l'alcool au glycol (comme d'ailleurs à la glycérine) on retarde la formation du glycolate; de nos expériences il résulte que la solubilité de la chaux dans le mélange est grandement diminuée. Il n'y a que des inconvénients à augmenter la proportion d'alcool car la vitesse de la réaction diminue beaucoup. S'il est impossible de supprimer l'addition d'alcool dans le cas de la glycérine à cause de sa viscosité, on peut le faire avec le glycol et c'est ce qui constitue le gros intérêt de la méthode.

SCHLAPFER met en contact le produit à étudier avec le glycol pendant un laps de temps déterminé, puis il filtre sur essoreuse et titre directement le filtrat par l'acide chlorhydrique $n/10$. C'est ainsi que nous avons toujours opéré. Nous avons fait des essais sur divers ciments *anhydres* en élevant progressivement la température. A 190° , point d'ébullition du glycol, les chiffres ne varient pas beaucoup avec la durée des opérations. Avec certains des ciments *hydratés* nous avons été étonnés d'enregistrer la même constance des résultats; par contre avec d'autres ciments *hydratés* il n'en est plus de même; on observe ainsi que les

quantités de chaux extraites à 80° sont *plus élevées* que celles que l'on extrait à 190°. Si on augmente la durée d'attaque au glycol on dissout de plus en plus de chaux. Que se passe-t-il ?

SCHLAPFER ne semble pas avoir observé ces phénomènes ; il ne fait aucune remarque sur le dosage de la chaux dans les ciments *hydratés*, dont il ne cite que d'ailleurs que peu d'applications. Il se borne à quelques exemples où il met en parallèle les résultats obtenus par son procédé et par les autres méthodes : la concordance des chiffres donnés est très bonne.

Nous avons cherché à expliquer les anomalies des résultats et pourquoi les quantités de chaux dissoute croissent lorsque la durée des attaques augmente. Il était raisonnable de supposer que le glycol (comme tous les réactifs du dosage de la chaux libre, connus à l'heure actuelle) avait une action sur les constituants calciques des ciments hydratés. C'est pour vérifier qu'il en était bien ainsi que nous avons entrepris l'étude de l'action du réactif éthylène-glycol sur les divers constituants *hydratés* dont la présence est connue dans les ciments. Nous commencerons par l'étude de ce réactif sur les aluminates hydratés.

ÉTUDE DE LA RÉACTION DU GLYCOL SUR LES ALUMINATES DE CHAUX HYDRATÉS

Dans cette étude nous avons constaté que l'action du glycol sur les aluminates de chaux hydratés *varie avec la température*. L'interprétation des résultats

permet de vérifier la théorie de constitution de ces sels, déjà donnée par MM. TRAVERS et LEDUC (6). Ils évoluent tous sous l'action de la chaleur vers la forme tricalcique dérivant de l'acide orthoaluminique $Al(OH)^3$.

Dans ces expériences nous avons eu à doser de faibles quantités de chaux en présence de quantités parfois très grandes de glycol (300 grammes). Des anomalies dans les résultats nous firent examiner de près le glycol employé. Il doit être rigoureusement neutre et après dissolution d'une quantité q de chaux, redonner au titrage cette même quantité. Il nous a fallu redistiller certains glycols et éliminer les têtes de distillats pour arriver à ce résultat. Le dosage acidimétrique (HCL N/ 5) du glycol tenant la chaux en dissolution est correct avec l'hélianthine comme indicateur; en présence de glycol on précipite complètement l'alumine, et aussi la chaux par l'oxalate d'ammoniaque en liqueur acétique, à condition de mettre dans les deux cas suffisamment de sels ammoniacaux.

Mode opératoire. — Nous avons opéré ici à trois températures :

- 56° bain-marie d'acétone bouillant.
- 80° bain-marie d'alcool bouillant.
- 190° bain-marie de glycol bouillant.

Un poids connu de glycol est introduit dans un erlenmeyer de taille convenable. Après bouchage, on

(6) LEDUC, *Contribution à l'étude des aluminates hydratés*. Thèse. Nancy, 1934.

le porte au B. M. choisi et on jette le poids p d'alumine lorsque le réactif est arrivé à la température de l'expérience. On agite aussitôt pour disperser le produit dans le liquide. Pour les longues durées, on agitait l'erlenmeyer toutes les cinq minutes environ; on le maintenait soigneusement bouché. On essore alors sur un creuset perforé colmaté avec de la pulpe de papier filtre; on obtient par ce moyen des *filtrations très rapides* et les filtrats sont clairs. Puis on dose acidimétriquement le filtrat; nous avons de temps à autre dosé l'alumine; enfin périodiquement un dosage manganométrique de la chaux a été fait pour vérifier le bon accord avec les valeurs données par acidimétrie.

Préparation des différents aluminates

Il ne nous paraît pas inutile de préciser ici leurs conditions de préparation, leur formule, leur constitution; des travaux récents (7) ont beaucoup éclairé la question, cependant nombre de ceux dont l'opinion est suivie en matière de ciments voient les choses avec des idées théoriques qui ne nous semblent plus exactes. La difficulté des préparations nous a obligé à recommencer souvent nos expériences; nous avons dû déterminer plusieurs fois les formules; elles sont identiques à celles que LEDUC a trouvées. Enfin les résultats de nos expériences nous ont conduit à confirmer les hypothèses sur la constitution de ces sels.

(7) TRAVERS et SEHNOUTKA, Etude sur les aluminates de calcium hydratés. *Annales de Chimie*, X^e série, t. XIII, mars 1930.

ALUMINATE DIT DE LE CHATELIER

Nous l'avons préparé par addition à l'eau de chaux saturée d'une solution d'aluminate monocalcique obtenue par agitation du sel anhydre avec de l'eau distillée. Il précipite immédiatement l'aluminate soyeux qu'on laisse reposer; on vérifie au microscope l'homogénéité de la préparation, puis on décante, essore et sèche quelques jours sous vide sulfurique. On passe alors le produit au tamis 140 le plus rapidement possible pour éviter rehydratation et carbonatation.

Notons que nous *avons toujours maintenu identiques les détails de mode opératoire*; sans cela nous n'aurions pu comparer entre eux les résultats.

ALUMINATES EN SPHÉROLITHES

Ayant abaissé la concentration de l'eau de chaux aux environs de 1 gr. - 1,1 gr. CaO par litre, il s'est précipité par addition de la solution d'aluminate monocalcique, des sphérolithes presque purs; on observe cependant au microscope quelques bâtonnets épars dans la préparation.

ALUMINATE EN HEXAGONES

La concentration initiale des eaux-mères, pour donner naissance aux hexagones, *doit être fortement abaissée*. Nous avons suivi la méthode indiquée dans la thèse de SEHNOUTKA (page 277), en mélangeant eau de chaux et solution de $(\text{NO}^3)^3\text{Al}$, 9 H^2O

de telle façon que la concentration des eaux-mères lors de la précipitation soit de :

0,55 gr. CaO.

0,924 gr. $(\text{NO}^3)^3\text{Al}$, 9 H^2O par litre.

Il se forme lentement des hexagones et on n'a aucune impureté dans les cristaux.

Pour tous ces aluminates nous avons observé une formule de constitution variable; pour 1 Al^2O^3 , il y a de 3 à 4 molécules de chaux. Comme l'a constaté SEHNOUTKA et après lui LEDUC, *jamais on n'atteint 4 CaO*. Nos préparations ont donné des chiffres de chaux variant entre 3,53 et 3,87 CaO. Ces sels se rattachent au groupe des aluminates « basiques » dérivant de l'acide méta-aluminique, AlO^2H , acide plus faible que $\text{Al}(\text{OH})^3$; ils sont constitués d'aluminate monocalcique et d'hydroxyde de chaux synthétisés. Après séchage sous vide sulfurique, nous avons trouvé par molécule de sel, une quantité d'eau variant de 11 à 13 H^2O .

ALUMINATE CUBIQUE

Il a été préparé par mélange d'eau de chaux et d'aluminate monocalcique *en solution*; nous avons vu qu'il précipite alors des aluminates basiques, mais si on porte aussitôt à l'ébullition pendant plusieurs heures, on transforme intégralement ces corps instables en aluminate tricalcique cubique pur, Al^2O^3 , 3 CaO, 6 H^2O ; le sel dérive cette fois de l'acide ortho-

aluminique $\text{Al}(\text{OH})^3$, plus fort que le précédent; on ne constate plus de variation de constitution; la formule est fixe et le sel est exempt de chaux libre. Nous verrons qu'il est moins attaquable au glycol que les autres aluminates.

SULFO-ALUMINATE DE CALCIUM

Nous l'avons obtenu par mélange de solution de chaux et de solution de sulfate d'alumine. Si les solutions sont assez diluées, c'est-à-dire si la quantité totale des sels contenus dans les eaux-mères avant la précipitation est inférieure à 1 gramme par litre, la précipitation est lente et fournit de belles aiguilles. On doit avoir un excès de chaux, c'est-à-dire environ 12 CaO pour une molécule de sulfate d'alumine. Le volume du précipité est très important; il a la formule trouvée par CANDLOT et les divers expérimentateurs qui l'on préparé. Selon la théorie soutenue par LEDUC, il appartiendrait à la famille des sels basiques; l'analogie des résultats obtenus avec les aluminates et le sulfo-sel, prouvent qu'il en est bien ainsi.

Résultats obtenus

I. — Aluminat en bâtonnets (de Le Chatelier)

(préparation n° 4)



prise d'essai: 250 milligrammes.

21 milligrammes de chaux représentent 0,87 CaO .

A 190°

Durée de contact	1'	5'	1 h. 30'
	—	—	—
	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO
Avec 10 gr. glycol	18,5	21,7	25,0
Avec 50 gr. glycol	20,0	23,0	27,0

A 80°

Durée de contact	5 minutes	3 heures
	—	—
	Mgr. CaO	Mgr. CaO
Avec 10 gr. glycol	32,5	40,0
Avec 50 gr. glycol	35,0	45,5

A 56°

Durée de contact	2 heures
	—
Avec 50 gr. glycol	41 mgr. CaO et 4 mgr. Al ² O ³

A 270°

Durée de contact	5 minutes
	—
Avec 50 gr. glycérine	27 mgr. CaO et o Alumine

Résultats traduits sur la figure 1

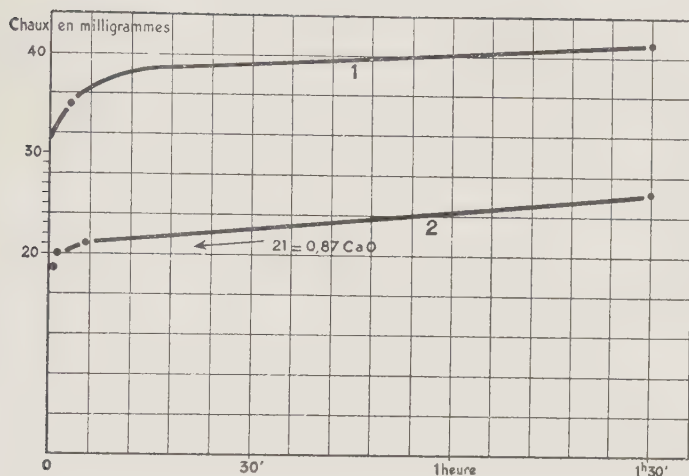


FIG. I

ATTAQUE AU GLYCOL
ALUMINATE N° 4 EN BÂTONNETS Al_2O_3 3,87 CaO

1. — Attaque à 80°

2. — Attaque à 190°

50 grammes glycol par essai

II. — Aluminate en bâtonnets (de Le Chatelier) (préparation n° 5)

Al_2O_3 , 3,53 CaO, 12 H_2O

prise d'essai: 250 milligrammes

c'est-à-dire 96 milligrammes de chaux totale

(14,4 milligrammes CaO représentent 0,53 CaO)

Nous donnons cette fois les résultats du dosage acidimétrique de la chaux et ceux de son dosage manganimétrique, ainsi que les quantités d'alumine dissoute. Les essais ont tous été faits avec 20 grammes de glycol.

A 190°

	PAR acidimétrie —	PAR manganimétrie —	CaO dissoute —	Al ₂ O ₃ dissoute —
			Mgr.	Mgr.
1-2 minutes ..	2,3 cm ³ N/5	4,4 cm ³ N/10	12,3	—
3 minutes	2,5 cm ³ N/5	—	13,4	—
10 minutes	2,65 cm ³	5,15 cm ³ N/10	14,6	ε
2 heures	3,10 cm ³	6,10 cm ³	17,0	ε

A 80°

	PAR acidimétrie —	PAR manganimétrie —	CaO dissoute —	Al ₂ O ₃ dissoute —
			Mgr.	Mgr.
2 minutes	2,90 cm ³ N/5	5,75 cm ³ N/10	15,5	—
5 minutes	3,75 cm ³ N/5	7,0 cm ³ N/10	19,6	2,5
10 minutes	5,35 cm ³	10,50 cm ³	29,4	—
2 heures	6,75 cm ³	13,60 cm ³	38,0	3,0

A 56°

	PAR acidimétrie —	PAR manganimétrie —	CaO dissoute —	Al ₂ O ₃ dissoute —
			Mgr.	Mgr.
2 heures	7,0 cm ³	—	39,0	—

Ces résultats sont traduits sur les courbes de la figure 2.
Les observations sont analogues dans les deux cas.

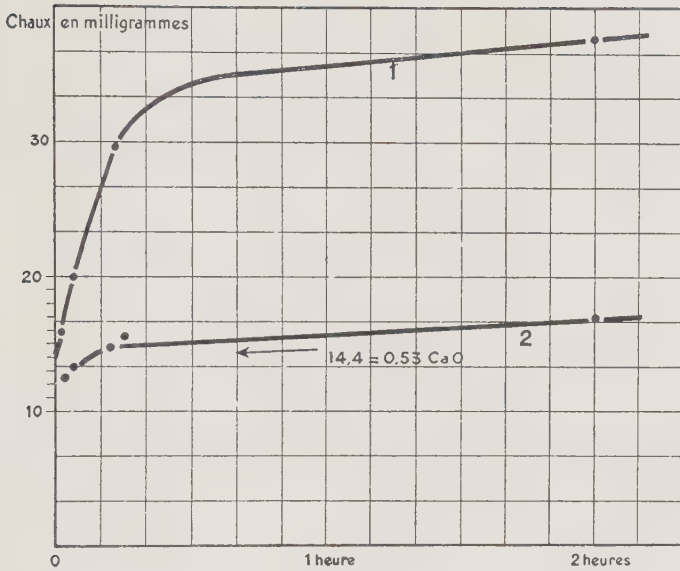


FIG. 2

ATTAQUE AU GLYCOL

ALUMINATE N° 5 EN BATONNETS Al_2O_3 3,53 CaO

1. — Attaque à 80°

2. — Attaque à 190°

20 grammes glycol par essai

III. — Aluminate en sphérolithes

(préparation n° 3)

Al_2O_3 , 3,67 CaO, 12,3 H_2O

250 milligrammes par essai.

(17,8 milligrammes de chaux correspondent à 0,67 CaO)

A 190°

Durée	3 minutes	10 minutes
	—	—
	Mgr. CaO	Mgr. CaO
Avec 50 gr. de glycol	16,5	17,0

A 80°

Durée	10 minutes
	Mgr. CaO
Avec 50 gr. de glycol	36,3

A 56°

Durée	10 minutes	30 minutes
	Mgr. CaO	Mgr. CaO
Avec 50 gr. de glycol	16,0	30,0

Nous notons toujours une différence entre les essais à 80° et ceux à 190°.

IV. — Aluminate en hexagones
(préparation n° 6)



A 80° et 10 minutes de réaction, 7 milligrammes CaO.
A 190° et 10 minutes de réaction, 7,5 milligrammes CaO.

V. — Aluminate cubique



A 190°

Durée	2 minutes	15 minutes	1 h. 15'
	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO
Avec 20 gr. de glycol ...	3,5	—	16,0
Avec 50 gr. de glycol ...	—	7,0	—

A 80°

Durée	6 minutes	1 h. 15'
	Mgr. CaO	Mgr. CaO
Avec 20 gr. de glycol	2,0	5,6
Avec 50 gr. de glycol	2,5	—

VI. — Sulfo-aluminate de chaux

Al^2O^3 , 3 CaO, 2,5 SO^4Ca , 29 H^2O
500 milligrammes par essai.

A 190°

Durée d'attaque	5 minutes	30 minutes	1 h. 30'
	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO
Avec 20 gr. de glycol ...	12,0	—	20,0
Avec 50 gr. de glycol ...	13,0	16,5	—

A 80°

Durée d'attaque	5 minutes	30 minutes	1 h. 30'
	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO
Avec 20 gr. de glycol ...	—	28,0	—
Avec 50 gr. de glycol ...	30,0	32,0	40,0

A 56°

Durée	2 heures
	Mgr. CaO
Avec 50 gr. de glycol	32,5

Nous retrouvons ici encore une différence très nette entre les résultats des expériences à 80° et ceux obtenus dans les expériences à 190°. Elle est en faveur des hypothèses que nous avons rappelées et rattache le sulfoaluminate aux aluminates basiques dérivant de AlO^2H acide méta-aluminique.

Interprétation des résultats

Pour les aluminates basiques et le sulfo-aluminate, les résultats présentent une analogie frappante. *A 80° on dissout plus de chaux qu'à 190°*. Normalement, si nous avions affaire au même corps à 80° et 190°, les résultats les plus élevés seraient obtenus à la température la plus haute. *Nous constatons le contraire*; il nous faut admettre qu'il s'est produit une transformation en aluminate cubique. On sait que par chauffage prolongé au sein de leurs eaux-mères les aluminates basiques se transforment en sel cubique à 6 H^2O .

A 190° dans le glycol, la réaction :



doit être quasi instantanée.

Les $x \text{Ca}(\text{OH})^2$ se dissolvent dans le réactif. Si on observe les tableaux et les courbes, il apparaît bien que l'on dissout quantitativement à 190° et exclusivement, ces $x \text{CaO}$, *pour de courtes durées d'expérience du moins*. Pour l'aluminate cubique la dissolution de

la chaux est presque négligable à 80° et reste faible à 190° lorsque l'expérience est courte.

Nous avons été amenés à examiner de plus près le glycol contenant la chaux dissoute et nous avons remarqué que dans certains cas *il y avait dissolution corrélative d'alumine*. Nous avons aussitôt fait quelques dosages dont voici les résultats. Le sulfoaluminate figure dans ce tableau; ces expériences prouvent une fois de plus l'identité de constitution du sulfosel et des sels basiques. Les essais ont été menés avec une durée uniforme de 15 minutes et 300 gr. de glycol; nous avons choisi arbitrairement ces valeurs afin que la quantité d'alumine en solution soit suffisante pour permettre le dosage.

ALUMINE DISSOUTE PAR LE GLYCOL			
	56°	80°	190°
	Mgr.	Mgr.	Mgr.
Aluminate			
cubique	—	ε	ε
Aluminate			
en bâtonnets	24,0	1 ^{er} essai: 16,0 2 ^e essai: 19,0	1,0
Sulfoaluminate			
en aiguilles	—	11,0	1,0

Pour l'aluminate cubique aucune dissolution d'alumine alors que pour tous les autres aluminates il s'en dissout si la température d'attaque est inférieure à la température de transformation en aluminate cubique. On peut admettre que l'aluminate monocalcique qui

syncristallise avec $\text{Ca}(\text{OH})^2$ se dissout partiellement dans le glycol, tandis que le sel cubique n'y est pas soluble.

COMPARAISON AVEC LA MÉTHODE D'EMLEY

Nous avons tenu à vérifier que les résultats obtenus à 80° par la méthode d'EMLEY (glycérine-alcool) étaient d'accord avec ceux que la méthode au glycol à 80° donnaient pour l'aluminate basique. En opérant avec un aluminate en bâtonnets passé au tamis 140, comme pour nos autres essais, on observe une *très longue durée de réaction*. La fin du dosage n'est pas nette; les plus gros grains d'aluminate se recolorent toujours faiblement. On obtient cependant en 4 heures un chiffre en chaux de 34 milligrammes, ceci pour une prise de 0,250 gramme. C'est très voisin de ce que l'on obtient à 80° avec le glycol seul. Les conclusions que nous tirerons au sujet de l'emploi de la méthode de SCHLAPFER seront donc valables pour la méthode d'EMLEY. On pouvait déjà le prévoir, étant donnée l'étroite parenté des bases théoriques sur lesquelles ces deux méthodes reposent.

Conclusions

Dans la méthode au glycol, appliquée à $t \leq 80^\circ$, on touche aux aluminates hydratés. *Le chiffre de chaux obtenu ne correspond donc pas exactement à la chaux libre*. A 56° et 80° on dissout en effet la chaux faiblement liée dans les aluminates de la série basique. En travaillant à 190° on produit une transformation

du système étudié et le chiffre en chaux alors obtenu correspond presque uniquement à *la chaux en excès par rapport à l'aluminate tricalcique*, que l'on a formé. Nous verrons plus loin que les ciments hydratés contenant des aluminates donnent quelque chose de semblable à ce que nous avons constaté ici. Ils renferment donc des aluminates basiques; les conditions de la prise sont telles en effet qu'il ne peut se produire que des sels basiques.

Au point de vue pratique, *il semble qu'il y ait intérêt à assimiler la chaux faiblement liée à de la chaux libre*: le dosage à 80° et à 56° est donc préférable au dosage pratiqué à 190°. A cette température on ne travaille plus sur les constituants existant dans le ciment à la température ordinaire, car *on les a modifiés*.

ACTION DU GLYCOL

SUR LES SILICATES DE CHAUX HYDRATÉS

I

Nous avons d'abord fait l'étude sur un silicate de chaux hydraté préparé synthétiquement par voie humide. Nous avons agité pendant un certain temps de la silice précipitée, séchée et tamisée avec de l'eau de chaux presque saturée. Au bout de plusieurs jours d'agitation continuelle: repos, essorage et séchage du solide pendant deux jours sous vide sulfurique; enfin passage au tamis. Nous avons obtenu les formules brutes suivantes:

Préparation n° 1 : 6 jours d'agitation avec de l'eau de chaux



Préparation n° 2 : 16 jours d'agitation avec de l'eau de chaux



Les chiffres suivants correspondent à 250 milligr. de produit hydraté mis dans le glycol à la température de l'expérience :

DURÉE DE réaction	PRÉPARATION N° 1		PRÉPARATION N° 2	
	80°	190°	80°	190°
	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO
1 minute	0,7	2,3	1,1	2,1
5 minutes	—	4,6	—	—
10 minutes	2,0	8,4	2,0	8,0
1 heure	4,0	—	—	—

L'attaque à 80° qui *seule nous intéresse* est assez faible, *presque nulle pour de courtes durées de réaction*. A 190° il n'y a pas modification du produit en expérience ; il y a simplement augmentation de la quantité de chaux attaquée. *La chaux est donc liée assez solidement à la silice*, contrairement à ce qui se passe dans le cas des aluminates basiques.

II. — Silicate bicalcique

Préparé par fusion des deux éléments dans le rapport stœchiométrique avec trempe à l'eau froide. Les grains obtenus sont broyés et tamisés. Une certaine quantité de la poudre est mise dans un petit flacon avec de l'eau de chaux pour éviter une hydrolyse. Au bout de quelques mois on casse le flacon et les morceaux de silicate sont pulvérisés, séchés sous vide sulfurique et tamisés.

Dans un autre essai nous avons hydraté à l'autoclave, sous pression de 15 kilogr. de vapeur d'eau, une certaine quantité de silicate gâché avec un petit excès d'eau. En quelques heures on a une prise très énergique. Après refroidissement on concasse la masse et on l'amène en poudre. Les prises d'essais sont de 250 milligrammes.

DURÉE de réaction	SILICATE BICALCIQUE hydraté à froid		SILICATE BICALCIQUE hydraté à l'autoclave	
	80°	190°	80°	190°
	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO
1 minute	3,0	3,2	0,6	0,6
10 minutes	5,0	5,5	—	1,2
40 minutes	—	—	1,2	—

Celui qui a été hydraté à froid est ici plus attaquant que l'autre. L'attaque par le glycol à 80° est cependant faible, inférieure à 2 % au maximum. *Il*

n'y a vraisemblablement pas libération de chaux pendant l'hydratation ou très peu.

Hydraté sous pression, le silicate bicalcique ne semble pas avoir été modifié de ce fait, tellement il est peu réactif vis-à-vis du glycol. *Il n'y a donc pas de libération de chaux dans ces conditions*, et l'attaquabilité est quasi nulle. Nous retrouverons plus loin ces mêmes résultats lorsque nous hydraterons sous pression du laitier granulé broyé.

CHAPITRE II

Application aux Ciments

Nous donnerons ici les résultats obtenus avec des ciments très différents, tant par leurs propriétés hydrauliques que par leur constitution chimique. Nous avons fait le dosage de la chaux libre sur le ciment anhydre puis sur le ciment hydraté. Nous avons travaillé aux deux températures de 80° et 190° avec 20 grammes de glycol sur une prise d'essai de 1 gramme, toujours passée au même tamis le n° 140.

Les échantillons de ciments hydratés ont été conservés en petits cubes en vase fermé pour éviter toute carbonatation. Après avoir été concassés puis séchés grossièrement pour que l'on puisse les broyer ils ont été tamisés et finalement séchés en couche mince pendant deux jours sous vide sulfurique. Pour chaque échantillon nous avons spécifié son âge et son mode de conservation.

Les résultats sont donnés par rapport à 1 gramme de produit anhydre. La chaux est dosée manganométriquement.

CLINKER N° 1 A

Le ciment hydraté avait 10 jours de durcissement en cube à l'abri de l'atmosphère avant d'être préparé comme nous l'avons précisé. Séché sous vide il a conservé 10 % d'eau. Le glycol contenant la chaux extraite est repris après dosage acidimétrique pour vérifier cette chaux par un dosage de l'oxalate au permanganate N/10. Les résultats sont concordants.

DURÉE de réaction	CIMENT ANHYDRE		CIMENT HYDRATÉ	
	80°	190°	80°	190°
	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO
1 minute	5,6	6,6	—	32,7
2 minutes	—	—	12,4	33,5
3 minutes	—	—	12,8	34,1
10 minutes	6,6	7,6	19,4	34,1
1 heure	9,8	—	32,7	—
2 heures	—	—	—	42,9
2 h. 30'	—	—	36,3	—

Ce ciment contiendrait donc environ 0,65 % de chaux libre à l'état anhydre (la méthode de LERCH et BOGUE nous en indique 0,4 %). Pour le ciment hydraté, les résultats sont plus faibles à 80° qu'à 190°. La méthode de LERCH et BOGUE appliquée à ce ciment hydraté à titre de comparaison fournit des résultats du même ordre, mais il faut huit heures environ d'ébullition du mélange glycérine-alcool pour

que la teinte rose ne reparaisse plus. On obtient ainsi 42,1 milligrammes de chaux.

Avec ce même ciment *hydraté*, mais passé au tamis 280 on obtient 57 milligrammes de chaux par cette méthode à la glycérine. *L'influence du diamètre des grains est donc considérable*, et l'application de l'une ou l'autre méthode aux ciments *hydratés* paraît discutable, et les résultats sont difficiles à interpréter.

CLINKER N° 2

Il est très voisin du clinker n° 1; il contient également peu d'aluminates. Son hydratation a été prolongée un mois en flacon fermé. Après séchage sous vide sulfurique le liant hydraté a conservé 11 % d'eau. Les résultats acidimétriques et manganimétriques du dosage de la chaux dans le glycol sont concordants.

DURÉE de réaction	CIMENT ANHYDRE		CIMENT HYDRATÉ	
	80°	190°	80°	190°
	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO
1 minute	—	8	—	24,6
1 minute 30'' ..	—	8,2	31,5	25,0
3 minutes	7,8	—	—	—
6 minutes	—	—	45,5	—
10 minutes	—	—	—	41,2
30 minutes	12,0	13,7	57,0	43,4

Après hydratation, les chiffres en chaux libre (ramenés à 1 gr. de corps *anhydre*) sont cette fois un peu plus élevés dans les essais à 80° que dans ceux à 190°; d'autre part les résultats sont aussi élastiques que précédemment. Il ne paraît pas logique de les interpréter à partir des aluminates hydratés puisqu'il n'y en a presque pas. On peut penser que la chaux libérée par la prise du silicate tricalcique est englobée dans le gel de silicate monocalcique hydraté. Sa dissolution dans le glycol est alors fonction de la vitesse de diffusion du réactif à travers ce gel, laquelle est très lente. La chaux libérée dans la prise, en prenant les chiffres les plus élevés, serait de l'ordre de 6 %.

CIMENTS MÉTALLURGIQUES SULFATÉS

Ces ciments à base de laitier granulé de haut-fourneau sont encore assez mal connus; on n'est pas d'accord sur leurs réactions de prise. Beaucoup d'erreurs à leur sujet proviennent *a priori* de la mauvaise connaissance que l'on a des constituants du laitier et de leurs propriétés chimiques. L'étude que nous avons entreprise plus loin nous a montré que le laitier trempé à la façon habituelle n'était pas exclusivement en verre, et qu'il renfermait les constituants prévus dans le diagramme d'équilibre correspondant à un refroidissement lent. D'après ce diagramme *il n'y a pas d'aluminate* dans le laitier, mais seulement les constituants SiO^2 . $2 CaO$ et SiO^2 . Al^2O^3 . $2 CaO$ maintenus dans un état favorable, hydraulique, par la coulée du laitier dans l'eau.

Les ciments métallurgiques constitués essentiellement de laitier et de sulfate de chaux possèdent *au départ* les mêmes propriétés chimiques que le laitier seul. *Anhydres* ils sont pratiquement sans chaux libre et sans aluminates, puisque l'addition de Portland est très faible ou nulle. Ils réagissent très lentement sur l'eau, d'où la lenteur de leur durcissement.

Ainsi nous avons pour *le ciment métallurgique n° 3 (1)* anhydre 0,1 % de chaux libre. A l'état hydraté (2) après 6 mois de durcissement le dosage au glycol donne environ 1,6 %, calculé par rapport au produit anhydre.

DURÉE DE RÉACTION	80°	190°
	Mgr. CaO	Mgr. CaO
1 minute	—	6,7
2 minutes	16,3	—
3 minutes	16,3	—
30 minutes	14,2	6,7

On remarque que la proportion de chaux dissoute à 80° est nettement plus grande qu'à 190°, ce qui serait en faveur de l'existence d'aluminates de la série basique dans le produit hydraté; cela est très vraisemblable, car la prise libère en effet des aluminates qui doivent être sous cette forme, en raison du PH du milieu (11,6).

(1) Ce ciment contient environ 4-5 % de sulfate de chaux.

(2) Se reporter aux essais de la page 55.

Pour le *ciment Cilor hydraté* à 6 mois, nous trouvons comme chaux libre :

DURÉE DE RÉACTION	80°	190°
	Mgr. CaO	Mgr. CaO
1 minute	—	6,0
2 minutes	22,0	6,3
10 minutes	22,0	6,8
35 minutes	11,3	—
1 heure	13,6	8,1

Dans le ciment métallurgique Cilor hydraté à 6 mois, il y aurait environ 2 % de chaux libre.

Remarque. — Lorsqu'on augmente la *durée* de l'extraction à 80° par le glycol, on observe une baisse très nette de la quantité *de chaux* dissoute ; nous n'avons pu déterminer la cause de ce phénomène que nous avons cependant vérifié à plusieurs reprises. Nous avons remarqué aussi que le glycol dissout de petites quantités de sulfate de chaux.

CIMENT MÉTALLURGIQUE A PRISE RAPIDE N° 4

Son hydratation a été conduite de la façon suivante : gâchage en pâte consistante, conservation cinq jours en flacon fermé, puis concassage et enfin préparation de la poudre à la manière habituelle. Séché, il a gardé 11 % d'eau.

DURÉE DE RÉACTION	CIMENT ANHYDRE		CIMENT HYDRATÉ	
	80°	190°	80°	190°
	—	—	—	—
	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO
1 minute	—	8,4	—	12,5
2 minutes	7,0	8,7	13,7	—
3 minutes	—	—	18,8	15,6

Ce ciment renfermerait donc environ 0,8 % de chaux libre dans l'état anhydre et après prise, environ 1,8 % de chaux libre (calculée par rapport au produit anhydre).

Ce ciment contient un pourcentage assez important d'aluminates (3) qui sont très vraisemblablement sous forme de sels basiques après la prise. Les chiffres de chaux plus élevés à 80° qu'à 190° s'expliqueraient par l'attaque de ces aluminates, conformément aux essais donnés dans le chapitre premier.

CIMENT PROMPT N° 5

Son hydratation a duré 15 jours en pâte de consistance normale. Après séchage il a conservé 13,4 % d'eau. Ces résultats correspondent toujours à un gramme de ciment anhydre.

(3) Voir page 56.

	80°	190°	80°	190°
DURÉE DE RÉACTION	CIMENT ANHYDRE		CIMENT HYDRATÉ	
	—	—	—	—
	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO
1 minute	14,6	16,0	16,2	4,7
	15,4			
3 minutes	15,0	16,6	18,1	—
5 minutes	—	17,0	—	—
10 minutes	19,6	19,0	19,4	6,0
1 heure	—	—	25,5	8,0

Ici, pour le ciment hydraté, les dosages acidimétriques de la chaux *ne sont pas en accord* avec les dosages manganométriques; ils sont plus élevés. Ce ciment contient beaucoup d'aluminates, environ 8 %, calculé en tricalcique; les résultats plus élevés à 80° trouvés sur le ciment hydraté plaident encore en faveur de leur existence sous forme basique.

Nota. — Nous avons essayé la méthode de LERCH et BOGUE; elle ne nous a pas permis de déceler plus de 2 à 3 milligrammes de chaux libre, et cela même avec un ciment très finement broyé. Nous ne savons pas à quoi attribuer cette différence considérable.

CIMENT ALUMINEUX N° 6

Anhydre, ce liant n'a pas de chaux libre; après hydratation nous pouvons prévoir qu'il n'y en aura pas d'après sa constitution; les résultats ci-dessous montrent que l'on a vraisemblablement affaire à de

la chaux faiblement liée, provenant des aluminates basiques.

DURÉE DE L'ESSAI	CIMENT ANHYDRE		CIMENT HYDRATÉ	
	80°	190°	80°	190°
	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO	Mgr. CaO
1 minute	ε	—	—	7,0
3 minutes	—	1,0	3,0	8,0
6 minutes	—	2,3	—	—
10 minutes	—	—	8,0	10,0
30 minutes	1,0	—	14,5	—

En effet relativement au ciment hydraté les résultats sont faibles à 80° pour de courtes durées d'expériences, et ils augmentent beaucoup en fonction du temps. Il s'agit probablement de l'attaque des aluminates basiques formés en petite quantité au début de la prise, par suite de la haute teneur en chaux de l'eau-mère sursaturée en aluminat monocalcique.

Conclusions

Pour les ciments anhydres, le dosage de la chaux libre par ce procédé, comme d'ailleurs par celui de LERCH et BOGUE ne semble pas discutable. La bonne concordance des résultats des différentes méthodes en est d'ailleurs la preuve.

Pour les ciments après prise, nous distinguerons ceux qui contiennent des aluminates et ceux qui n'en contiennent pas. Nous avons vu que les aluminates

qui existent dans un ciment hydraté sont attaqués par le glycol. Dans ce cas, on dose donc à la fois la chaux réellement libre et une partie de la chaux des aluminates hydratés.

Dans le cas des ciments hydratés ne renfermant que de très faibles quantités d'aluminates (cas des clinkers étudiés) nous avons observé une dissolution progressive de la chaux. Or, les constitutants de prise de ces clinkers sont: le silicate tricalcique qui, par hydratation, donne un gel de silicate monocalcique et de la chaux libre, et le silicate dicalcique qui s'hydrate purement et simplement. La chaux qui est dissoute progressivement par le glycol est celle qui est enfermée dans le gel de silicate monocalcique. Le dosage est long par suite de la lente diffusion du glycol à travers les grains du ciment.

A noter que dans certains cas le dosage acidimétrique *ne correspond* pas au dosage manganimétrique, c'est-à-dire à la chaux réelle. L'auteur de la méthode ne semble pas l'avoir observé.

CHAPITRE III

Analyse immédiate des Aluminates dans les Ciments anhydres et hydratés

Lors de nos recherches, nous avons traité rapidement par l'eau bouillante un ciment finement broyé et tamisé pour en extraire les produits solubles; nous avons constaté que l'alumine dissoute était en quantité presque invariable avec la durée de l'extraction à l'eau bouillante. Ayant repris cette étude sur certains ciments, nous avons trouvé en solution des quantités notables de Al^2O^3 ; la quantité de chaux extraite augmente avec la durée de contact, *tandis que la quantité d'alumine atteint rapidement une valeur presque fixe* (ceci pour une prise convenable de ciment par rapport au volume d'eau d'épuisement, environ 2 grammes pour 500 cm^3 d'eau bouillante).

Ces résultats nous ont conduit à supposer qu'on dissolvait *rapidement et complètement les aluminates de chaux*, à l'exclusion des composés ternaires. Le résidu d'épuisement contient toujours une quantité d'alumine importante, mais engagée dans une combinaison ternaire insoluble et peu hydrolysable. En effet, par un deuxième traitement à l'eau bouillante

du résidu du premier épuisement, on n'extrait presque plus d'alumine.

Pour connaître la précision de ce mode de dosage nous avons successivement examiné les produits anhydres et les produits hydratés purs.

Nous avons fait une étude sur la dissolution de l'aluminate monocalcique anhydre, sur l'hydrolyse de ses solutions à froid et à chaud. Pour les constituants hydratés nous avons étudié la dissolution de l'aluminate monocalcique hydraté, des aluminates polycalciques hydratés et des aluminates complexes.

DISSOLUTION DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE HYDROLYSE DE LA SOLUTION

L'aluminate monocalcique anhydre se présente sous forme d'une poudre blanche analogue à de la chaux. Celui que nous avons employé est presque pur; il contient cependant 1,7 % de silice. En principe toute l'alumine passe dans la solution, mais une petite partie est vraisemblablement sous forme de gehlénite $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CaO}$, composé ternaire insoluble. La vitesse de dissolution à froid de l'aluminate est faible.

En agitant un gros excès de sel anhydre avec de l'eau distillée on obtient plus rapidement une solution *sursaturée* d'aluminate monocalcique. Le rapport $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est légèrement supérieur à 1, de l'ordre de 1,01. Si on abandonne cette solution à elle-même, elle se trouble et précipite au bout d'une demi-heure environ. Si on la dilue plusieurs fois elle devient

beaucoup plus stable. Ainsi une telle solution contenant 200 milligrammes de Al^2O^3 par litre sous forme de sel monocalcique, ne présente un léger louche d'alumine qu'au bout de 24 heures. Au contraire l'hydrolyse est très rapide si nous portons à l'ébullition; ainsi un litre de la solution précitée maintenu deux heures à 100° précipite par hydrolyse 60 milligr. d'alumine. Dans ces conditions, il est à craindre que la dissolution à chaud du sel, dissolution qui est cependant très rapide, ne soit pas quantitative par suite de cette réaction secondaire. *Et c'est bien ce que nous constatons.*

Pour éviter cette hydrolyse nous avons repris les solutions monocalciques précédentes à 200 milligr. de Al^2O^3 par litre et nous y avons ajouté des quantités variables de chaux. Puis nous avons fait bouillir à l'abri de CO^2 . Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

	ALUMINATE MONOCALCIQUE		CHAUX additionnelle
	Al^2O^3	CaO	
	—	—	—
	Mgr.	Mgr.	Mgr.
1 ^o Volume total: 500 cm ³ , contenant	100	55,6	50
2 ^o Volume total: 500 cm ³ , contenant	100	55,6	25
3 ^o Volume total: 500 cm ³ , contenant	100	55,6	10
4 ^o Volume total: 500 cm ³ , contenant	100	55,6	0

Dans ces conditions au bout de cinq minutes l'essai n° 4 se trouble et la précipitation augmente en fonction du temps; les autres essais restent clairs. Au bout de trois heures, les deux premières solutions sont toujours limpides, la troisième présente seule un faible précipité d'alumine, dont le poids est de 5 milligr. *Il est donc possible de stabiliser la solution d'un aluminate monocalcique à 0 gr. 3 de sel par litre, même à 100° en alcalinisant le milieu par de la chaux.* On se met ainsi dans des conditions de p_H telles que l'hydrolyse n'a pas lieu et des conditions de concentration telles que l'hexahydrate d'aluminate tricalcique stable dans les conditions de l'expérience et peu soluble, ne précipite pas. Le p_H qui est à froid de 10,8 dans la solution 4, monte vers 11,2 par addition de 50 milligr. de chaux.

Utilisant ces résultats nous avons épuisé 0 gr. 200 de Al_2O_3 . CaO par 500 cm³ d'eau bouillante alcalinisée par 50 milligrammes de chaux et nous avons observé:

PRISE D'ESSAI Al_2O_3 . CaO	DURÉE de l'épuisement	CHAUX addition- nelle	Al_2O_3 dissoute
—	—	—	—
passé au tamis n° 280		Mgr.	Mgr.
0 gr. 200	Analyse →		128,0
0 gr. 200	10'	0	102,3
0 gr. 200	1 heure	0	95,4
0 gr. 200	10'	50	115,0
0 gr. 200	10'	50	117,7
0 gr. 200	10'	50	115,2

Ainsi 92 % de l'alumine totale ont été dissous par l'eau bouillante; si l'on admet qu'une petite fraction de l'alumine est engagée dans un constituant ternaire, il semble, qu'à très peu près, *toute l'alumine existant sous forme d'aluminate, est bien révélée par ce procédé d'analyse immédiate.*

ETUDE DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE APRÈS PRISE

On ne connaît pas de méthode pour préparer l'aluminate monocalcique hydraté pur à partir de ses solutions; l'évaporation conduit toujours aux aluminates polycalciques et à l'alumine.

Nous nous sommes bornés à gâcher de l'aluminate monocalcique anhydre avec de l'eau distillée, à laisser la prise se produire pendant 24 heures et à étudier le produit hydraté obtenu après l'avoir séché et tamisé dans les mêmes conditions que tous les ciments que nous avons essayés.

L'épuisement a été fait avec 500 cm³ d'eau bouillante contenant 50 milligrammes de chaux; on a utilisé une prise d'essai de 200 milligr. et la durée de l'expérience était de 10 minutes.

	ESSAI 1 —	ESSAI 2 —	ESSAI 3 —
Al ² O ³ dissoute	103,4	105,5	106,0

Le sel ayant fixé 8 % d'eau, en rapportant ce poids d'alumine à l'alumine totale contenue dans l'essai, on

trouve en moyenne 90 %. Ces essais sont relativement constants. Etant donné la présence d'impuretés dans le produit, il est vraisemblable que cette quantité représente bien les aluminates existant après prise.

SOLUBILITÉ DES ALUMINATES POLYCALCIQUES HYDRATÉS

Dans un travail antérieur, SEHNOUTKA (1) a constaté qu'on ne peut pas à proprement parler, reconnaître une solubilité vraie aux aluminates en aiguilles, en sphérolithes et en hexagones. Lorsqu'on agite en effet une quantité importante de ces sels dans un litre d'eau froide, le rapport $\text{Al}^2\text{O}^3/\text{CaO}$ dans la solution ne correspond pas à celui qui existe dans les cristaux en expérience, mais par épuisement à l'eau sur une essoreuse, on dissout intégralement les aluminates.

Dans l'eau bouillante, la quantité d'alumine dissoute est plus faible et toujours le rapport $\text{Al}^2\text{O}^3/\text{CaO}$ est quelconque dans la solution.

Ayant repris cette étude nous avons cherché à dissoudre totalement les aluminates hydratés *dans un volume d'eau défini*. Nos produits étaient passés au tamis 140. A froid, la vitesse de dissolution étant faible, il fallait agiter longtemps (250 milligrammes pour 500 cm^3) et l'on avait toujours un important résidu. Au contraire à chaud, 100° , la dissolution *est instantanée et complète pour tous les aluminates polycalciques*. Nous avons adopté le même mode opéra-

(1) TRAVERS et SEHNOUTKA, *Annales de Chimie*, X^e série, t. XIII, mars 1930, p. 300.

toire que pour l'aluminate monocalcique: la prise d'essai est jetée dans l'eau bouillante. On observe que presque aussitôt la plus grande partie du trouble formé par l'introduction du produit disparaît; il reste alors un léger précipité qui ne se dissout pas, même en prolongeant longtemps l'ébullition; il est composé principalement de carbonate de chaux. Au microscope, on observe à côté du carbonate quelques tout petits cubes d'aluminate de THORWALDSON, probablement.

L'influence du temps est nulle sur les chiffres d'alumine; il n'y a pas hydrolyse. Il est facile de comprendre pourquoi: *la quantité de chaux dissoute est plus grande que dans le cas où l'on utilise l'aluminate mono: de ce fait l'hydrolyse est limitée.* Le p_{H} est plus élevé. *Il y a stabilisation* de l'aluminate dissous.

Il n'est donc pas nécessaire, dans le cas des aluminates polycalciques, d'ajouter au préalable de la chaux. Le succès direct de la méthode dans ce cas tient à l'alcalinité du milieu fournie par la dissolution de la chaux en solution solide dans l'aluminate monocalcique.

Les essais suivants ont tous été faits avec 500 cm³ d'eau bouillante:

Aluminate en sphérolithes n° 3



Dissolution de 47 milligrammes de Al^2O^3 alors qu'il y en a 49 dans l'essai (250 mgr.) en 2 minutes de traitement.

Aluminate en bâtonnets n° 4

Al^2O^3 . 3,87 CaO . 13,3 H^2O
Aluminate dit de Le Chatelier

Dissolution de 53 milligrammes de Al^2O^3 alors qu'il y en a 56 dans la prise d'essai de 300 mgr.

Aluminate en bâtonnets n° 5

Al^2O^3 . 3,53 CaO . 12 H^2O

Dissolution de 47 milligrammes de Al^2O^3 alors qu'il y en a 49 dans l'essai pour 3 heures de traitement.

Pour une prise double, en 5 minutes on dissout 94 milligrammes sur 98.

Sulfoaluminate de chaux

Al^2O^3 . 3 CaO . 2,5 SO^4Ca . 28,5 H^2O

Dissolution de 62,5 milligrammes de Al^2O^3 alors qu'il y en a 65 dans l'essai de 0 gr. 750.

Solubilité de l'aluminate cubique de Thorwaldson

Al^2O^3 . 3 CaO . 6 H^2O

Les travaux de THORWALDSON, GRACE et VIGFUS-SON (2) ont montré que ce sel se dissolvait avec le rapport moléculaire 3. LEDUC (3) a vérifié qu'il en était bien ainsi. Selon l'hypothèse sur sa constitution, hypothèse dont nous avons déjà parlé au chapitre précédent, il dérive de l'acide ortho-aluminique $\text{Al}(\text{OH})^3$ et donne des solutions stables.

(2) THORWALDSON, N. - S. GRACE et V. - A. VIGFUS-SON, *Canadian Journal of Research*, vol. 1, septembre 1929, n° 3, p. 203.

(3) *Comptes Rendus*, A. TRAVERS et P. LEDUC, 198, 1934, p. 828.

Il trouvait à 23° pour 1 litre:

	Al^2O^3	CaO	$\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{CaO}$
En grs :	0,0735	0,119	0,1925

Nous avons obtenu à 100° une dissolution totale de 250 milligrammes du sel à 6 H²O dans un litre. On a en effet alors: $\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{CaO} = 0,180$. Avec 500 milligr. dans un litre d'eau bouillante nous n'avons pu obtenir la dissolution totale; cependant en 20 minutes de contact avec l'eau bouillante nous avons $\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{CaO} = 0,298$ gr. La solubilité à 100° est donc de l'ordre de 0,3 gramme/litre. Le résidu de ces 500 milligr. est entièrement soluble dans un nouveau litre d'eau bouillante.

Conclusions

L'analyse immédiate par l'eau bouillante des aluminates anhydres (4) en milieu d'alcalinité convenable, celle des aluminates hydratés et du sulfoaluminate — sans addition de chaux — donne des résultats suffisamment corrects pour la pratique courante de l'étude du ciment. Les conditions de la prise sont telles que les aluminates hydratés qui se forment sont nécessairement du type basique (l'aluminate cubique ne prend naissance que si la température du bloc de ciment dépasse une certaine valeur (5).

(4) En tenant compte pour l'aluminate monocalcique hydraté des conditions de pH à réaliser pour éviter l'hydrolyse.

(5) Par exemple, dans le cas de gros blocs de ciment fondu.

CHAPITRE IV

Application aux Ciments anhydres et hydratés

Nous avons utilisé les mêmes échantillons que pour le dosage de la chaux libre par la méthode au glycol. Le traitement à l'eau bouillante est en général fait *sur deux grammes*; le volume d'eau utilisé est de 500 cm^3 et nous n'y avons pas ajouté de chaux, celle que l'on dissout étant toujours suffisante pour empêcher toute hydrolyse des aluminates dissous.

Nous avons alors pu titrer la chaux d'épuisement acidimétriquement par HCl N/5 avec le rouge de méthyle comme indicateur. L'alumine est dosée par la méthode habituelle.

CLINKER N° 1 A (1)

En une demi heure de traitement on obtient en solution :

	CaO	Al²O³
	Mgr.	Mgr.
Ciment anhydre	81	7,3
Ciment hydraté	185	6,0
Prise d'essai : 2 grammes.		

(1) Se reporter à la page 34.

La prise n'a pas modifié sensiblement la teneur en aluminates; il n'y en a d'ailleurs que de petites quantités. La prise n'a changé que la quantité de chaux que l'eau bouillante permet de dissoudre; elle est devenue très importante et l'on observe que pour tous les clinkers il en est ainsi après prise. Ceci est dû à l'hydratation du silicate tricalcique constituant fondamental de ces clinkers, qui libère 2 CaO par molécule.

CLINKER N° 2

Toujours sur 2 grammes et 500 cm³. Pour le ciment hydraté les chiffres sont ramenés à 2 grammes de produit anhydre. On dissout :

DURÉE des extractions —	CIMENT ANHYDRE ACIDIMÉTRIQUEMENT		CIMENT HYDRATÉ	
	CaO	Al²O³	CaO	Al²O³
	—	—	—	—
	Mgr.	Mgr.	Mgr.	Mgr.
2 minutes	78	6	—	—
30 minutes	87	6	210	6

Toujours très peu d'aluminates; mais la quantité de chaux libérée par hydrolyse après prise est encore plus importante que dans le cas du clinker n° 1 A. Les résultats du dosage de la chaux libre sont dans le même sens. Il y a davantage de silicate tricalcique dans ce ciment.

CIMENTS MÉTALLURGIQUES SULFATÉS

Mêmes prises d'essais.

Le ciment métallurgique n° 3 hydraté abandonne en 5 minutes à l'eau bouillante :

Al^2O^3	12 mgr.
CaO	40 mgr.

Avant prise il n'y avait pour ainsi dire pas d'aluminates. *La prise en a donc libéré une certaine quantité.*

Le ciment Cilor abandonne en 5 minutes à l'eau bouillante une quantité d'alumine qui en fonction de l'âge du ciment est de :

	Al^2O^3	CaO
	—	—
	Mgr.	Mgr.
Ciment à 8 jours.....	15	40
Ciment à 6 mois.....	20,5	46

Ici encore nous observons que plus le ciment utilisé est âgé, plus les réactions de prise sont complètes et plus il y a d'aluminates libérés. Il est vraisemblable que c'est l'hydrolyse des composés ternaires alumineux qui lors de la prise libère lentement des aluminates que le sulfate de chaux fixe au fur et à mesure sous forme de sulfosel.

CIMENT MÉTALLURGIQUE A PRISE RAPIDE N° 4

Il contient du laitier dans une assez forte proportion vraisemblablement; le fort dégagement de H^2S obtenu lorsqu'on attaque ce ciment par un acide en est la preuve. Il y a un peu de sulfate de chaux dans ce ciment. Les résultats de l'extraction totale de l'alumine soluble avant et après prise sont les suivants:

Les résultats sont rapportés à 2 grammes de produit anhydre.

DURÉE des extractions —	CIMENT ANHYDRE		CIMENT HYDRATÉ	
	CaO	Al ² O ³	CaO	Al ² O ³
	Mgr.	Mgr.	Mgr.	Mgr.
10 minutes ...	60	26,8	112	40
30 minutes ...	62	26,0	117	41

Nous observons que la prise augmente *très sensiblement la quantité d'aluminates*; nous avons déjà fait la même remarque pour le ciment n° 3 et le Cilor. La prise mobiliserait petit à petit l'aluminate libéré par hydrolyse des constituants ternaires du laitier.

CIMENT PROMPT N° 5

Il est à forte teneur en aluminates. L'extraction à l'eau bouillante donne sensiblement une solution d'aluminate tricalcique.

DURÉE de l'essai	CIMENT ANHYDRE		CIMENT HYDRATÉ	
	CaO	Al ² O ³	CaO	Al ² O ³
	Mgr.	Mgr.	Mgr.	Mgr.
5 minutes	117	74,3	129	68
30 minutes	120	76,0	132	70

On remarque que la proportion d'alumine après la prise a légèrement diminué; on ne peut interpréter ce fait qu'en admettant une formation d'alumine insoluble.

CIMENT ALUMINEUX

Son analyse est la suivante:

SiO ²	5,8 %
TiO ²	1,4 %
Fe ² O ³	14,8 %
(fer total compté en Fe ² O ³)	
Al ² O ³	40,0 %
CaO	38,0 %

Voici dans quelles conditions il a été hydraté: quelques jours de prise en galette et six mois de conservation en morceaux. Il est alors pulvérisé et préparé à la manière habituelle. Nous avons dû baisser les prises d'essai jusqu'à 0,2 gramme et passer les produits au tamis n° 280 pour obtenir que la quantité d'alumine extraite ne dépende pas de la durée de l'extraction.

DURÉE de l'essai —	ADDITION de CaO dans l'eau d'extrac- tion — Mgr.	CIMENT ANHYDRE On a en solution :		CaO — —	Al ² O ³ % —
		CaO — Mgr.	Al ² O ³ — Mgr.		
1/4 d'heure .	50	—	57	—	28,4
1/2 heure ...	0	47	59	1,44	29,5
2 heures	0	46	60	1,40	30,0
2 heures	0	47,5	60	1,44	30,0

L'aluminate anhydre est très difficile à dissoudre, c'est pourquoi un tamisage très poussé est nécessaire. Ici l'addition préalable de chaux n'est pas nécessaire parce qu'on en dissout suffisamment pour éviter l'hydrolyse de l'aluminate monocalcique. *Les trois quarts seulement de l'alumine totale sont sous forme d'aluminate.* L'alumine est en effet engagée dans quatre combinaisons: l'aluminate 3-5, l'aluminate monocalcique, la gehlénite SiO². Al²O³. 2 CaO et l'aluminoferrite Fe²O³. Al²O³. 4 CaO; les deux combinaisons ternaires sont insolubles. La gehlénite est faiblement hydrolysable et l'aluminoferrite pas du tout car les aluminés dosées sont parfaitement blanches.

Après prise, le ciment séché sous vide sulfurique a conservé 16,3 % d'eau. Les résultats de l'extraction ci-dessous sont ramenés à 0 gr. 2 de produit anhydre.

DURÉE de l'essai	ADDITION de CaO dans l'eau d'extraction	CIMENT HYDRATÉ On a en solution		CaO
		CaO	Al ² O ³	Al ² O ³
	Mgr.	Mgr.	Mgr.	
30 minutes ...	0	47	58	1,47
1 heure	50	—	58,6	—

On extrait sensiblement 29 % d'alumine sous forme d'aluminate monocalcique.

CONCLUSIONS

Il semble que ce procédé d'analyse immédiate, sans être absolument précis, donne une bonne approximation de la quantité des aluminates. L'erreur moyenne que l'on commet est de l'ordre de 5 % aussi bien pour les ciments anhydres que pour les ciments hydratés.

CHAPITRE V

Etude des Ciments de Laitier (*)

RECHERCHES SUR LES RÉACTIONS ENTRE SULFATE DE CHAUX ET LAITIER DANS LES CIMENTS MÉTALLURGIQUES SULFATÉS

L'étude qui va suivre porte sur des ciments dont le constituant principal est le laitier de haut-fourneau, dans la proportion de 80 à 90 % ; puis le sulfate de chaux sous différents états physiques, gypse, anhydrite naturelle ou artificielle (5 à 15 %), enfin quelques pourcents de diverses additions. Ces ciments déjà fabriqués depuis une dizaine d'années sont de plus en plus appréciés sur les marchés ; ciments à prise lente, leur dureté augmente avec le temps et à quelques mois est presque identique à celle des meilleurs autres ciments. Leur résistance remarquable à la désagrégation par les eaux les fait maintenant couramment employer pour les travaux maritimes.

Les études faites à leur sujet ne nous donnent encore que des connaissances bien incomplètes et sou-

(*) Ces ciments sont appelés en Allemagne, ciments de Haut-Fourneau.

vent même les conclusions des travaux menés par différents chercheurs sont contradictoires.

Quels sont les constituants de prise? Comment agissent les catalyseurs de prise? Est-on sûr qu'il s'agit bien de catalyse?

Autant de questions auxquelles manquent des réponses précises. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude chimique de ces liants; les réactions du sulfate de chaux nous ont paru intéressantes à étudier; le rôle que joue ce sel dans la prise également; agit-il comme catalyseur ou comme constituant, ou les deux? *Est-ce bien sous forme de sulfoaluminate, comme beaucoup le prétendent, qu'il se trouve dans le ciment hydraté et durci?* L'examen microscopique ne nous a toujours montré que des grains mal formés et pas de trace d'aiguilles, cependant si caractéristiques de sulfoaluminate de chaux.

QUELS SONT LES CONSTITUANTS DU LAITIER?

L'examen du diagramme d'équilibre de RANKINE SiO_2 , Al_2O_3 , CaO permet de prévoir dans le laitier refroidi lentement, l'existence de deux constituants principaux: le silicate bicalcique SiO_2 , 2CaO et la gehlénite qui est le composé ternaire SiO_2 Al_2O_3 2CaO . Les chercheurs semblent d'accord pour admettre l'existence du silicate bicalcique dans tous les laitiers; certains y ont reconnu en plus l'existence de la gehlénite. Mais il n'existe pas au sujet des laitiers granulés de théorie de constitution bien définie. Le silicate bicalcique est connu sous trois variétés allo-

tropiques: la forme α qui se solidifie à 2130° ; par refroidissement elle donne la forme β vers 1420° ; enfin vers 675° on a passage à la troisième forme, la variété γ non hydraulique. Par refroidissement lent à l'air du silicate bicalcique fondu on obtient les deux transformations successives; le passage à la forme γ se traduit par une pulvérisation spontanée du solide provenant de l'augmentation du volume moléculaire. C'est ainsi qu'on explique le foisonnement de certains laitiers à la coulée sur parc.

Si l'on reçoit les gouttes du produit fondu par le chalumeau oxyacétylénique, dans de l'eau froide, il y a trempe énergique et la forme α qui se produit dès la solification est conservée à la température ordinaire. C'est elle seule qui a une valeur hydraulique. La forme γ n'est pas susceptible de faire prise. *C'est la trempe* qui donne au laitier sa valeur hydraulique; nous avons vérifié que la crasse (laitier lentement refroidi) n'était pas susceptible de faire prise. De même, si on recuit vers 800° du laitier trempé, il perd toutes ses propriétés hydrauliques; on favorise ainsi le passage de la forme α à la forme γ , et l'on supprime l'état vitreux. Dans le laitier granulé l'analyse aux rayons X révèle qu'il n'y a rien de cristallisé; on ne peut déceler ainsi aucun des constituants: *ce qui n'infirmé pas leur existence.*

D'après le diagramme ternaire, il n'y a pas possibilité d'aluminates, encore nous fallait-il le vérifier expérimentalement.

Il n'y a pas d'aluminate dans le laitier.

Beaucoup d'auteurs, en parlant du ciment de laitier, font intervenir constamment les aluminates comme constituants de prise. A supposer que par suite d'une réaction secondaire provoquée ou non par les constituants accessoires, il se soit produit un aluminate, nous ne pouvons le concevoir ici que monocalcique. Or, si l'on épuise par l'eau du laitier finement broyé, la quantité d'alumine qui passe en solution est très faible et n'est pas du tout proportionnelle à la quantité de produit en expérience.

Voici à cet égard les résultats de nos essais :

a) *Epuisement à l'eau bouillante :*

0,5 gr. laitier (tamisé 140)	En solution :	
	CaO	Al ² O ³
1 ^o Traitement 3 minutes par 500 cm ³ d'eau bouillante	19	5,0
2 ^o Traitement 20 minutes par 500 cm ³ d'eau bouillante	22,5	6,0
0,5 gr. Al ² O ³ . CaO anhydre (tamisé 140) 3 minutes de traitement	126,0	200,0

Ces résultats sont catégoriques ; il est impossible d'arguer de la température de cuisson du laitier rendant ses aluminates moins attaquables ; le temps aurait alors une grosse influence sur la quantité de Al²O³ passant en solution ; il n'en est rien. La quantité de chaux passant en solution est appréciable et manifeste une hydrolyse.

b) *Epuisement à l'eau froide:*

La différence entre les deux produits est ici encore plus nettement accusée. En augmentant la quantité de laitier on a une libération de chaux plus importante, mais la quantité d'alumine en solution n'augmente guère. Quelle que soit la quantité de laitier en expérience, nous n'avons pu dépasser 20 milligrammes d'alumine par litre. Or, l'aluminate monocalcique, qui donne très rapidement une solution sursaturée en Al^2O^3 . CaO nous a permis de dépasser très largement 1 gramme de Al^2O^3 par litre.

POIDS par litre d'eau distillée	DURÉE de l'agitation	PAR LITRE DANS LE FILTRAT		
		SiO^2	Al^2O^3	CaO
—	—	—	—	—
		Mgr.	Mgr.	Mgr.
25 gr. laitier	5 minutes	—	3,0	33
25 gr. laitier	7 heures	9,5	7,5	44
1.000 gr. laitier	7 heures	12,0	20,0	400
25 grammes de Al^2O^3 . CaO anhydre.	30 minutes	—	1.022,0	584

Il est difficile d'obtenir une démonstration plus nette de l'inexistence des aluminates dans le laitier. L'alumine (ainsi que la silice) que l'on dissout est fournie par l'hydrolyse d'un constituant ternaire du laitier. Si l'on augmente beaucoup le rapport laitier/eau, pratiquement il n'y a que la chaux qui se dissout.

MESURE DE L'HYDROLYSE PAR LE p_H

Nous avons examiné sur deux séries d'essais, le p_H en fonction de la durée d'agitation; ces résultats donneront une idée de la rapidité d'hydrolyse du laitier :

Durées	1'	10'	30'	3 h.	7 h.
10 gr. agités avec 100 cm ³ d'eau..	$p_H = 9,5$	10	10,6	11,4	11,6
100 gr. agités avec 100 cm ³ d'eau..	$p_H = 11$	11,4	11,6	11,6	11,6

Ces essais ont été faits avec du laitier passé au tamis 140. On voit que le p_H se fixe assez rapidement.

Prise du laitier à l'autoclave.

Dans le but d'hydrater rapidement le laitier nous l'avons gâché dans des cubes métalliques creux et maintenu quelques heures sous 15 kilogr. de pression de vapeur d'eau. Au refroidissement on retrouve de petits blocs très durs, dont la cassure a la même couleur vert-noir que celle des ciments métallurgiques hydratés. En faisant *l'examen aux rayons X* on observe *une abondante cristallisation* alors que le laitier trempé, n'en présente aucune.

Les essais d'analyse immédiate, après broyage, séchage et tamisage du laitier hydraté, nous ont montré que :

1° *il ne contient pas de chaux libre;*

2° la quantité d'alumine que l'eau bouillante permet d'extraire est la même après l'hydratation à l'autoclave qu'avant.

Ces propriétés du laitier sont nécessairement la résultante de celles des constituants. Le silicate bicalcique possède, nous l'avons vu (1) cette propriété de faire prise à l'autoclave et de n'abandonner au glycol que des quantités insignifiantes de chaux. Il s'hydrate simplement sous l'action de la température et de la pression.

La gehlénite que nous avons vu être le deuxième constituant important, ne doit pas nous donner des résultats contradictoires de ceux obtenus avec le laitier si elle y existe véritablement en tant que constituant chimique. Elle fait prise à l'autoclave dans les mêmes conditions que le silicate bicalcique ou le laitier, et elle n'est pas modifiée par l'hydratation (2); il n'y a pas non plus libération d'aluminates car les résultats de l'analyse immédiate par l'eau bouillante sont les mêmes après l'hydratation qu'avant l'opération à l'autoclave. Nous avons également vérifié que le glycol ne dissolvait pas de chaux.

Enfin, comme nous le verrons plus loin (3), la gehlénite, obtenue par fusion et trempe, fixe le sulfate de chaux dans les mêmes conditions que le laitier.

(1) Voir page 31.

(2) Voir page 92.

(3) Voir page 89.

LE LAITIER FIXE-T-IL DE LA CHAUX?

Nous avons agité constamment pendant plusieurs jours 75 grammes de laitier granulé, broyé avec 1.500 cm^3 d'eau de chaux à 620 milligr. de chaux par litre. Au bout de 15 jours le titre en chaux n'a pas sensiblement varié. On cesse alors d'agiter. Au bout de trois mois de repos, non seulement *il n'y a pas de fixation de chaux*, mais le titre de la solution a légèrement augmenté: il est passé à 670 milligr. de chaux par litre. Ceci prouve que le laitier *n'a pas la constitution d'une pouzzolane*; mais la quantité de chaux libérée est trop faible pour que l'on puisse en déduire quoi que ce soit.

Si l'on cesse l'agitation le laitier fait prise dans le fond du flacon au bout de peu de jours; alors que dans les mêmes conditions si on remplace l'eau de chaux par de l'eau distillée, il n'y a pas prise. La chaux s'est donc bien comportée comme catalyseur de prise du laitier.

*
**

Des ciments à base de laitier, tels le « Hama » et le « Cilor », gâchés dans un grand excès d'eau et laissés au repos en flacon bouché, font prise et l'analyse des eaux-mères est la suivante au bout de plusieurs mois:

CaO totale		400 mgr. par litre
Al ² O ³		ε
SiO ²		ε
SO ⁴		ε
Sulfures		correspondent à 100 mgr. CaS par litre, [environ.

A côté du sulfate, qui apparaît toujours, au début de la prise du ciment, il n'y a que la chaux libérée par l'hydrolyse des constituants. *Le sulfate de chaux a disparu.* On constate déjà son absence peu de jours après la prise.

D'un constituant, le gypse dont la solubilité est ici de l'ordre de 2 grammes par litre, il n'y a plus trace *tout est fixé.*

ETUDE DES CONDITIONS DE FIXATION DU SULFATE DE CHAUX

Concentration en sulfate

Alcalinité du milieu - P_H

Vitesse de fixation

MÉTHODE - RÉALISATION

On agite le laitier avec des solutions dont la teneur en sels, la concentration et l'alcalinité sont bien définies au départ de l'expérience. Le seul corps solide en réaction est le laitier granulé, broyé et tamisé. Dans toutes ces expériences, le poids de laitier en réaction est toujours de 50 grammes pour un litre de solution. Nous préciserons aussi pour chaque essai, quel a été le volume de solution en expérience, car pour des réactions aussi peu rapides entre solide et liquide, la vitesse dépend également des conditions expérimentales.

On maintient constamment à la machine à secouer. Pour suivre les réactions, on prélève périodiquement 50 cm³ à l'aide d'une pipette munie d'un tampon fil-

trant, pour doser la chaux et le sulfate. Sur une petite prise, on mesurera de temps en temps le p_H .

Nous avons toujours utilisé des flacons bouchés à l'émeri, et eu soin de maintenir une agitation suffisamment énergique, pour éviter toute prise qui, diminuant les surfaces en réaction, enlèverait ici tout son sens à la notion de vitesse de réaction. Les résultats de ces expériences sont donnés sur le tableau I.

L'essai n° I correspond au laitier agité avec une solution neutre de sulfate de chaux (volume en expérience: 3 litres). Nous observons d'abord que le milieu devient alcalin; la concentration en chaux (dosée acidimétriquement) s'établit aux environs de 145 milligr. de CaO par litre, et reste à peu près constante pendant la durée de fixation de SO^4Ca . Le p_H s'établit vers 11,6; on apprécie mal sa variation, la sensibilité de la mesure devenant de plus en plus faible à mesure que la concentration en sels baisse dans les eaux-mères.

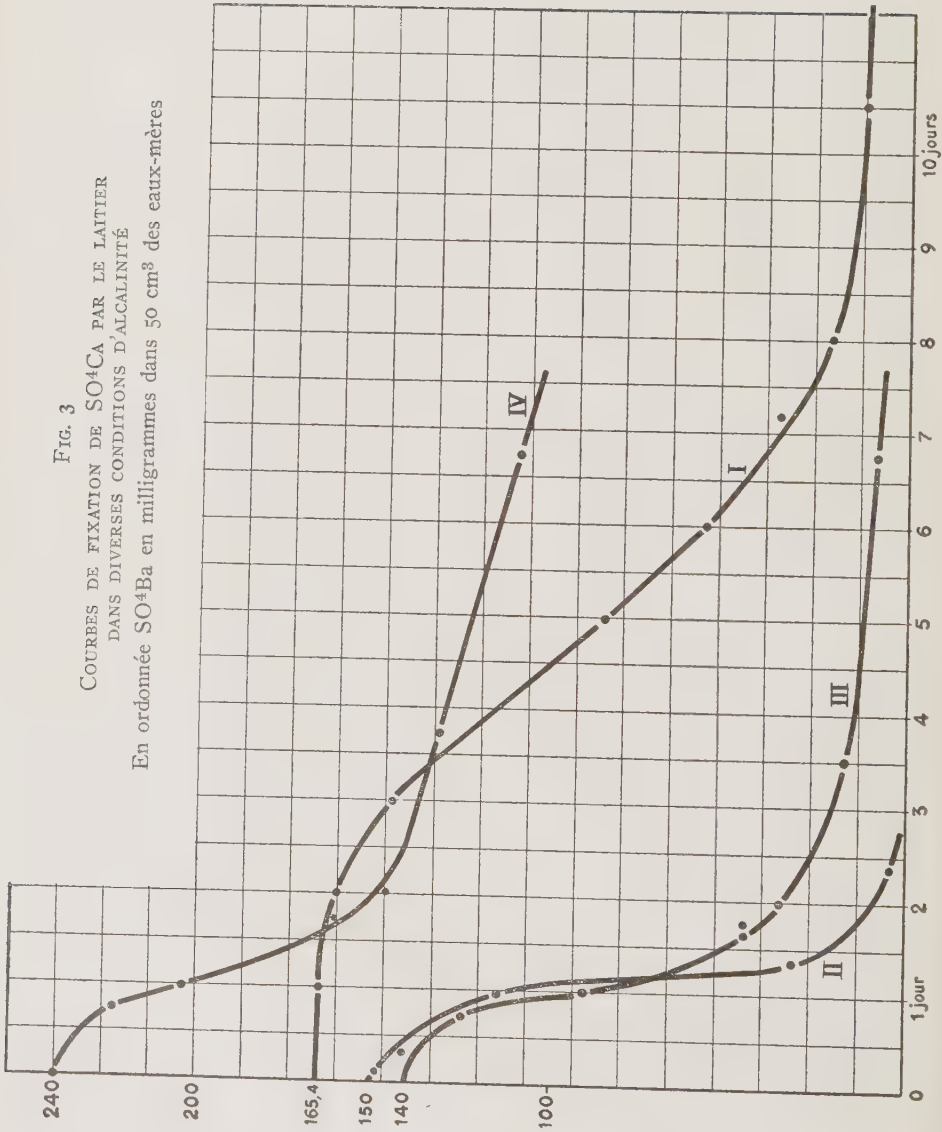
Pratiquement, le sulfate de chaux est fixé au bout de 10 jours. Une analyse des eaux-mères effectuée à ce moment donne par litre:

SiO ²	10	milligrammes	environ
Al ² O ³	10	—	—
CaO	260	—	—
SO ⁴ Ca	75	—	—

On cesse l'agitation. Le chiffre acidimétrique augmente alors lentement et au bout de trois semaines on a 350 milligrammes CaO par litre; au bout de trois

FIXATION DE SO ⁴ Ca EN FONCTION DU TEMPS Les chiffres sont donnés en : milligrammes SO ⁴ Ba, cm ³ HCl N/5 pour l'alcalinité, pour 50 cm ³ d'eaux- mères, Au départ (Eaux-Mères) c'est-à-dire pour 50 cm ³ 1 jour 3 jours 5 jours 7 jours 9 jours	Essai I		Essai II		Essai III		Essai IV	
	LAITIER AGITÉ AVEC UNE SOLUTION DE SULFATE DE CHAUX		LAITIER AGITÉ AVEC UNE SOLUTION DE SO ⁴ Ca — CaO		LAITIER AGITÉ AVEC UNE SOLUTION DE SO ⁴ Ca — CaO		LAITIER AGITÉ AVEC UNE SOLUTION DE SO ⁴ Ca — NaOH	
	SO ⁴	ALCALINITÉ	SO ⁴	ALCALINITÉ	SO ⁴	ALCALINITÉ	SO ⁴	ALCALINITÉ
	1,92 gr. SO ⁴ Ca/litre	zéro	1,78 gr. SO ⁴ Ca/litre	0,60 gr. CaO/litre	1,63 gr. SO ⁴ Ca/litre	0,99 gr. CaO/litre	² gr. SO ⁴ Ca/litre	^{1,40} gr. NaOH/litre
	165,4.....	0	152.....	5,35	140.....	8,9	240.....	8,75
	165,4.....	1,25	142.....	5,40	124,4.....	8,45	225,5.....	8,2
	161,7.....	1,30	115.....	4,75	90,5.....	7,6	206,5.....	7,8
			31,5.....	3,30	46,5.....	6,45	162,1.....	7,15
			3,5.....	3,20	34,5.....	6,0	147,3.....	7,10
	145,6.....	1,30	0.....	3,45	17,7.....	5,45	131,8.....	6,85
	84,3.....	1,30	Réaddition de SO ⁴ Ca					
	58,7.....	1,35	145.....	3,45				
	35,7.....	1,60	0.....	2,85	9,5.....	5,50	110,0.....	6,95
	21,8.....	1,80						
	14,0.....	2,20						

Fig. 3
COURBES DE FIXATION DE SO_4Ca PAR LE LAITIER
DANS DIVERSES CONDITIONS D'ALCALINITÉ
En ordonnée SO_4Ba en milligrammes dans 50 cm^3 des eaux-mères



mois on a 560 milligrammes CaO par litre. Les constituants du laitier s'hydrolysent donc lentement.

L'essai II correspond au laitier agité avec une solution contenant 0,6 gramme CaO et 1,73 gr. SO^4Ca par litre. La solution est obtenue par agitation de sulfate de chaux dans une eau de chaux demi saturée à 0,6 gr. par litre. Le volume en expérience est de trois litres.

Le tableau montre que la fixation est bien plus rapide; en deux jours presque tout SO^4Ca est fixé. *C'est la concentration plus élevée en chaux libre qui a permis cette fixation rapide.* Mais corrélativement, la quantité de chaux libre dans les eaux-mères baisse; *la chaux est donc elle aussi fixée.* Le cinquième jour on a remis du sulfate de chaux; en moins de 48 heures il a été pareillement fixé et une nouvelle baisse du titre acidimétrique des eaux-mères s'est produite. Il y a encore eu absorption de chaux.

Des essais faits dans les mêmes conditions, directement sur le *ciment de laitier*, ont mis en évidence le même phénomène: *la fixation de sulfate de chaux est toujours accompagnée d'une fixation de chaux.*

Les essais III et IV faits dans les mêmes conditions et ensemble, ont eu pour but de rechercher si la présence de la chaux était indispensable; autrement dit, la vitesse de fixation de SO^4Ca ne serait-elle point due simplement à l'alcalinité, c'est-à-dire au p_{H} ?

Pour pouvoir comparer il fallait utiliser deux solutions d'égale titre acidimétrique.

Solution III

0,997 gr. CaO/litre
1,63 gr. SO⁴Ca/litre

Solution IV

$\left\{ \begin{array}{l} 1,40 \text{ gr. NaOH/litre} \equiv 0,980 \text{ gr. CaO/litre} \\ \text{SO}^4\text{Na}^2 \\ \text{SO}^4\text{Ca} \end{array} \right. \quad \Sigma = 2 \text{ gr. SO}^{4--} \text{ par litre}$

La solution IV est préparée par agitation de la solution de soude à 1,40 gr. par litre avec du sulfate de chaux; par suite de la réaction:



on a à la fois du sulfate de soude et du sulfate de chaux; c'est pourquoi [SO⁴⁻⁻] par litre est plus élevée.

L'allure des deux courbes de fixation est presque la même; les quantités de sulfate de chaux fixées à peu près identiques. Ceci pour les deux premiers jours. Dans l'essai III il n'y a pratiquement plus de sulfate de chaux. Dans l'essai IV, le dosage des eaux-mères révèle une teneur très faible en ions Ca⁺⁺, et quoique l'alcalinité soit encore forte et Cso⁴⁻⁻ grand, les ions Ca⁺⁺ ne disparaissent que très lentement.

Nous constatons toujours une baisse de l'alcalinité pendant la fixation du sulfate de chaux.

Y a-t-il fixation des ions Na⁺ ? NON, car l'analyse des eaux-mères d'un prélèvement quelconque révèle toujours que

Σ total des cathions — Ca⁺⁺ = cathions Na⁺ introduits
[au début.

Il ne se fixe donc que du sulfate de chaux et de la chaux et pas de sulfate de soude.

Si SO_4^{4-} continue à se fixer très lentement, c'est que l'hydrolyse du laitier ne libère que très lentement des ions calcium qui se fixeront sous forme de sulfate et de chaux.

Notons qu'il n'est pas possible de connaître ici le rapport entre le sulfate de chaux et la chaux fixée corrélativement, le laitier fournissant par son hydrolyse une partie de cette chaux.

Des essais III et IV la conclusion importante est celle-ci: *la présence d'ions Ca^{++} est indispensable pour que se fixent les ions SO_4^{4-} .* On peut conclure avec moins de certitude à l'influence du p_{H} car il est impossible de le faire agir seul; la présence d'ions Ca^{++} à côté des ions OH^- de la soude entraîne l'existence de molécules de chaux; l'expérience se fait donc toujours en présence d'une concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que l'on ne connaît pas.

L'ensemble des essais montre cependant *que l'alcalinité est un facteur de l'augmentation de la vitesse de fixation du sulfate de chaux.*

Quel est le composé qui se forme?

Il serait naturel de supposer la formation du sulfoaluminate de chaux; celui-ci correspond à la formule:



or, pour faire l'aluminate tricalcique, de la chaux est indispensable; c'est aux eaux-mères qu'elle est

empruntée quand le milieu est rendu alcalin. S'il n'y a pas apport extérieur de chaux, c'est le laitier lui-même qui la fournit par hydrolyse de ses constituants; c'est pourquoi dans ce cas la vitesse de réaction est beaucoup moins grande.

Etude du composé formé

Nous utiliserons deux procédés d'investigation :

1° Etude microscopique

Lorsqu'on examine un laitier qui a fixé du sulfate de chaux, ou des ciments métallurgiques ayant fait prise, *on ne voit rien ou à peu près rien de cristallisé*, et cependant on sait que le sulfoaluminate se présente sous forme de longues et fines aiguilles caractéristiques; dans le cas du ciment Cilor, *il serait possible de former théoriquement environ 30 % de sulfoaluminate* et cependant au microscope *on ne voit pas trace d'aiguilles*.

En reprenant ces expériences avec *de très faibles quantités de laitier par rapport au volume de solution*, on observe quelques petits sphérolithes, mais très courts. Ceci, dans des conditions d'agitation constante, et sans que la prise en masse ait pu se produire.

Il est probable qu'avec une quantité encore moindre de solide, la cristallisation serait favorisée; les cristaux moins entravés dans leur développement atteindraient peut-être alors des dimensions appréciables.

2° Analyse immédiate par dissolution

(Voir page 48, Analyse immédiate des aluminates).

Dans la plupart des travaux récents on est d'accord à très peu près, sur la formule du sulfoaluminate de chaux :



Il se présente en aiguilles d'autant plus fines et plus longues que sa préparation a été conduite en milieu plus dilué. Maintenu plusieurs jours sous vide sulfurique il ne perd pas d'eau. Nous avons établi qu'en se limitant à une quantité de sulfoaluminate inférieure à 1 gramme et en prenant 500 cm³ d'eau bouillante on dissolvait pratiquement toute l'alumine et tout le sulfate de chaux. On a dans le filtrat :

$$\frac{\text{alumine}}{\text{sulfate de chaux}} = \frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{2,5 \text{ SO}^4\text{Ca}} = 0,3$$

Après calcination vers 700° on a pour la perte au feu :

$$\frac{\text{perte au feu}}{\text{sulfate de chaux dissous}} = \frac{28 \text{ H}^2\text{O}}{2,5 \text{ SO}^4\text{Ca}} = 1,53$$

En examinant par cette méthode un ciment où le sulfate de chaux est fixé (c'est-à-dire, tel que par agitation avec l'eau de chaux à froid il n'abandonne pas de sulfate de chaux), le rapport entre l'alumine et le sulfate de chaux passés en solution *devrait être d'environ 0,3*. S'il est inférieur c'est qu'une partie du

sulfate de chaux n'est pas sous forme de sulfoaluminate, à condition toutefois d'admettre que la désagregation par l'eau est complète, ce qui est peu probable, mais d'autant plus vrai que les grains sont plus fins et que la prise d'essai est plus faible.

Enfin pour la perte au feu, faite sur une autre prise d'essai, le rapport entre la perte de poids et le sulfate de chaux précédemment dissous *devra être* supérieur ou égal à 1,53; en effet l'eau de deshydratation des autres constituants intervient pour augmenter ce rapport. S'il est inférieur, c'est que tout le sulfate de chaux n'est pas sous forme de sulfoaluminate de Candlot.

I. — Examen d'un laitier ayant fixé SO^4Ca

Nous avons fait absorber à du laitier du sulfate de chaux dans les conditions où nous savons sa fixation la plus rapide, c'est-à-dire dans des eaux-mères contenant de la chaux. On agitait dans un flacon bouché à l'émeri 4 grammes de laitier avec 750 cm³ de solution SO^4Ca — CaO , contenant par litre:

CaO 0,700 gramme

SO^4Ca 1,86 gramme

Après une semaine d'agitation constante on essore le solide à fond; on le lave à peine et on le sèche pendant deux jours sous vide sulfurique. Puis on tamise le produit et on en fait l'examen.

EXAMEN MICROSCOPIQUE

L'observation est faite sur le solide baignant dans son eau-mère. Sous un fort grossissement on observe de petits cristaux à la surface des grains de laitier et quelques sphérolithes courts, semble-t-il, également à la surface, mais il nous apparaît qu'il n'y en a qu'une faible quantité par rapport à l'ensemble examiné.

Des grandes aiguilles de sulfoaluminate, il n'y a pas trace.

ANALYSE IMMÉDIATE PAR L'EAU BOUILLANTE

Le dosage des eaux-mères avant fixation et au moment de l'essorage fait ressortir une absorption de 600 milligrammes de SO^4Ca et de 157 milligrammes de chaux pour 4 grammes de laitier.

Nous avons pris deux grammes du solide séché et nous l'avons traité par 500 cm^3 d'eau bouillante pendant 5 minutes. On extrait :

CaO dosable acidimétriquement	83 mgr.
Al^2O^3	24,6 mgr.
SO^4Ca	216 mgr.

Si nous faisons le rapport de l'alumine au sulfate de chaux, on trouve :

$$\frac{\text{Alumine}}{\text{Sulfate de chaux}} = 0,114$$

Le rapport théorique du sulfo-sel est 0,3 ; il est ici bien inférieur ; *il y aurait un tiers seulement du sul-*

fate sous forme de sulfoaluminate. Les deux autres tiers sont sous une forme différente.

Ce fait expérimental est fondamental; nous l'avons maintes fois vérifié pour le laitier; nous l'avons observé aussi pour les ciments métallurgiques: *une proportion variable du sulfate de chaux fixé, paraît l'être sous une forme inconnue.*

Pourcentage d'eau. — Il est de 12,2 %. Celui du sulfate fixé est de 10,8 %. On a :

$$\frac{\text{Eau}}{\text{Sulfate de chaux}} = 1,14$$

Résultat nettement inférieur au rapport de deshydratation du sulfoaluminate qui est de 1,53. Si tout SO^4Ca était sous forme de sulfo-sel c'est plus de 16 % d'eau que l'on devrait éliminer, car il est certain que d'autres constituants tels que le silicate bicalcique, par exemple, ont pour leur propre compte fixé de l'eau.

II. — Examen du ciment métallurgique n° 3 à 6 mois

Nous avons utilisé un échantillon ayant fait *prise à six mois* en flacon bouché à l'émeri avec un excès d'eau. La dureté est grande. Au moment de l'étude, les eaux-mères baignant le ciment contiennent environ 400 milligrammes CaO par litre, des sulfures et pas de sulfate. Ce dernier est donc totalement fixé.

On le passe au tamis, après broyage et séchage et on le soumet aux mêmes essais que précédemment.

On observe ici pour une prise de 2 grammes les chiffres suivants en alumine et sulfate extraits par 500 cm³ d'eau bouillante:

Al^2O^3	SO^4Ca
10 mgr.	70,0 mgr.
12 mgr.	69,5 mgr. à
11 mgr.	70,0 mgr. durées
14 mgr.	72,0 mgr. variables
15 mgr.	71,0 mgr.

$$\text{Le rapport } \frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{\text{sulfate}} = \frac{15}{72} = 0,21$$

ceci dans le cas le plus favorable; il est nettement inférieur à 0,3.

Si on fait le rapport eau/sulfate il est plus grand que 1,53 (il y a environ 12 % d'eau), mais ceci tient à ce que les autres constituants hydrauliques ont aussi fixé de l'eau.

III. — Examen du ciment Cilor

Echantillon à 5-6 jours. — Si l'on examine le ciment au bout de quelques jours de prise, on observe par agitation avec de l'eau de chaux que tout le sulfate n'est pas encore fixé; il en passe en solution une bonne partie; ceci s'explique facilement. Au fur et à mesure de l'hydratation de l'anhydrite, le sulfate de chaux se dissout et se combine au laitier. La vitesse

de combinaison est limitée par la vitesse d'hydratation de l'anhydrite. A 6 jours, 2 grammes laissent dissoudre seulement 10 milligrammes de Al_2O_3 dans l'eau bouillante.

Echantillon à 28 jours. — C'est un échantillon de Cilor en pâte pure ayant 28 jours de conservation sous l'eau. Le produit est concassé, séché et passé au tamis. Par agitation avec de l'eau de chaux à 500 milligrammes par litre nous avons observé qu'une petite fraction du sulfate de chaux du ciment n'est pas encore fixée; il y a environ 15 % de SO_4Ca qui est encore à l'état libre dans le ciment.

Au microscope, on ne voit que des grains analogues aux grains du laitier et toujours pas trace du sulfo-sel en aiguilles.

L'analyse immédiate par l'eau bouillante nous donne pour une prise de 2 grammes et 500 cm^3 d'eau bouillante:

DURÉE DU TRAITEMENT..	1/4 heure	1/4 heure	1 heure
	Mgr.	Mgr.	Mgr.
Chaux	52,0	51,0	54,0
Alumine	14,0	15,0	14,8
Sulfate de chaux	164,0	160,0	166,0

Ici pour être exacts nous devons faire le rapport de l'alumine au sulfate de chaux réellement fixé:

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SO}_4\text{Ca fixé}} = 0,11$$

Si tout le sulfate réellement fixé l'était sous forme de sulfo-sel, c'est 41 milligrammes d'alumine que l'on devrait extraire au lieu de 15 milligrammes.

Echantillon à six mois. — On part d'un cube en pâte pure conservé 28 jours sous l'eau et le reste du temps à l'air. Même préparation: pulvérisation, passage au tamis avec un séchage de 24 heures sous vide sulfurique ordinaire.

Perte au feu = 12 %. Nous avons cherché à nous rendre compte de l'état de fixation du sulfate de chaux à cette date; pour cela nous agitions quatre grammes de Cilor (contenant 330 milligrammes SO^4Ca) pendant trois quarts d'heure avec 300 cm^3 d'eau de chaux à 600 milligrammes/litre. On extrait 40 milligr. de sulfate de chaux, ce qui représente 12 % de sulfate non combiné.

La prolongation du durcissement à l'air n'a pas amené sensiblement de modification par rapport aux 28 jours de conservation sous l'eau; il reste encore une petite fraction du sulfate qui n'est pas combinée. Il est probable que ceci est imputable aux plus gros grains d'anhydrite, dont l'hydratation n'est pas complète; de ce fait ils ne peuvent pas réagir.

L'extraction à l'eau bouillante faite sur deux grammes de Cilor sec, par 500 cm^3 , nous a donné:

DURÉE D'EXTRACTION	5 minutes	10 minutes
—	—	—
	Mgr.	Mgr.
Al^2O^3	21,5	20,5
SO^4Ca	160,0	162,0

On a :

$$\frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{\text{Sulfate de chaux réellement combiné}} = \frac{21}{141} = 0,14$$

toujours nettement inférieur à 0,3.

Conclusion

Lorsqu'on agite avec de l'eau de chaux, même diluée de moitié, un laitier qui a fixé du sulfate de chaux, on observe qu'il n'y a passage en solution *ni de sulfate de chaux, ni d'aluminate*. D'autre part si nous considérons les expériences de fixation, nous voyons que *toujours l'absorption de sulfate de chaux est accompagnée d'une disparition de chaux*. Ces deux faits sont *a priori* en faveur de l'existence du sulfo-sel. On sait en effet que ce dernier est stable dans l'eau de chaux et que pour se former, il nécessite la formation préalable de l'aluminate tricalcique; le laitier ne pouvant donner de lui-même ce composé très calcique, il doit y avoir fixation de la chaux sur l'aluminate monocalcique, que le laitier libérerait par hydrolyse de son constituant ternaire.

Mais la faible quantité d'alumine extraite à l'eau bouillante est un argument contre l'existence du sulfo-aluminate *comme seule combinaison possible du sulfate de chaux*.

L'hypothèse de la présence de SO^4Ca non combiné et insoluble dans l'eau de chaux est à rejeter, nous l'avons vu, car pour des p_H analogues la solubilité de SO^4Ca est encore de 1,8 gr. par litre environ.

Le sulfate de chaux est donc fixé pour une part,

sous forme DE SULFO-SEL TRÈS PROBABLEMENT; la

proportion en est variable. Mais une partie de ce sul-

fate est VRAISEMBLABLEMENT FIXÉE SOUS UNE FORME

DIFFÉRENTE.

INFLUENCE DES CONDITIONS DE REFROIDISSEMENT DU LAITIER

Nous avons tenu à voir si les conditions de refroidissement du laitier avaient une influence sur son pouvoir d'absorption du sulfate de chaux. L'essai suivant est relatif à un laitier lentement refroidi; nous savons déjà qu'il n'a plus de propriétés hydrauliques. On gâche 50 grammes de ce laitier avec 10 % de sulfate de chaux environ. On met en flacon avec un excès d'eau et au bout de 4 mois on fait les observations.

Dans un flacon témoin, la crasse est remplacée par du laitier granulé, broyé avec la même proportion de sulfate de chaux. A la date de 4 mois, le laitier est devenu *très dur et très coloré*, tandis qu'avec la crasse il n'y a ni prise, ni coloration; à peine une simple agglomération dans le fond du flacon. Les eaux-mères sont encore saturées en sulfate; nous allons voir que cependant la crasse a fixé une petite partie du sel de chaux.

Une fraction du produit est essorée, séchée et tamisée. La même opération est faite avec le contenu du flacon témoin, mais auparavant il faut procéder à un broyage. Nous donnons ici parallèlement les résultats des deux essais :

POUR 2 GRAMMES : EXTRACTION PAR 500 CM ³		
D'EAU BOUILLANTE		
	Laitier lentement refroidi (<i>crasse</i>)	Laitier granulé (<i>trempé</i>)
	— Mgr.	— Mgr.
CaO (dosée acidimétriqu ^t)...	20,0	75,0
Al ² O ³	6,0	18,0
SO ⁴ Ca	111,0	109,0
Eau fixée dans chacun de ces essais	5,2 % H ² O	10,0 % H ² O

SULFATE DE CHAUX FIXÉ

On traite 2 grammes de chacun des laitiers par 500 cm³ d'eau de chaux presque saturée ; on agite deux heures. On filtre ; dans la solution est passé le sulfate non fixé.

Dans ces conditions le résidu solide ne contient plus que le sulfate de chaux réellement fixé. On fait alors un épuisement de 15 minutes à l'eau bouillante. Sur le filtrat on dose SO⁴Ca. Les résultats sont les suivants pour 2 grammes :

	Crasse	Laitier granulé
	— Mgr.	— Mgr.
Sulfate de chaux non fixé	90,0	ε
Sulfate fixé	28,0	106,0

La crasse de laitier dans ces conditions a fixé le quart du sulfate de chaux total, tandis que le laitier granulé a tout absorbé. Le refroidissement *lent* abaisse donc dans de grandes proportions les possibilités de fixation du sulfate, en même temps qu'il supprime radicalement les propriétés hydrauliques. Nous savons que ceci provient de la destruction dans ces conditions, du silicate dicalcique α (ou β selon certains), qui passe à la forme γ inerte.

Il est probable que la gehlénite doit son activité à l'état vitreux maintenu par la trempe. Le refroidissement lent en permettant une cristallisation des constituants, leur donne le temps d'acquérir une forme stable, donc moins active.

L'ÉTAT DE TREMPÉ EST DONC NÉCESSAIRE

Au double point de vue :

1° de la prise ;

2° de la fixation du sulfate de chaux.

QUEL EST LE CONSTITUANT DU LAITIER QUI INTERVIENT DANS LA FIXATION DE SO_4Ca ?

Les résultats précédents ne nous permettent pas de déduire quel est l'agent fixateur du sulfate de chaux. Seules de nouvelles expériences peuvent nous permettre de connaître le composé qui en est responsable.

La prise du ciment de laitier libère des aluminates. Les constituants alumineux jouent donc un rôle dans la prise et vraisemblablement dans la fixation du sulfate, sous forme de sulfo-sel ; mais pour *ce qui n'est*

pas fixé sous cette forme rien ne nous permet de croire *a priori* que c'est plutôt la gehlénite que le silicate bicalcique qu'il faille mettre en cause.

Le silicate bicalcique fixe-t-il SO^4Ca ?

Il a été préparé par fusion des constituants et trempé à l'eau froide. Nous avons ainsi la forme α métastable (ou peut-être β comme le veulent certains). C'est donc un produit préparé dans les mêmes conditions que le laitier utilisé en cimenterie. Nous avons opéré par agitation de SiO_2 2 CaO passé au tamis avec une solution de sulfate de chaux saturée neutre dans un premier essai et avec une solution de chaux et de sulfate dans un deuxième essai. *Les résultats ont été négatifs dans les deux cas.* Après trois semaines aucune variation du titre de SO^4Ca . Au bout de huit jours une partie du silicate bicalcique avait déjà fait prise dans les deux flacons par suite de l'arrêt de l'agitation le cinquième jour ; à la troisième semaine la dureté est telle que l'on peut difficilement décoller le produit en le grattant. Nous avons noté pour les deux essais une augmentation constante mais faible du titre en chaux. Le tableau ci-joint indique les quantités de chaux libérées dans chacune des solutions.

	Flacon A	Flacon B
	—	—
	5 gr. bicalcique	5 gr. bicalcique
	750 cm ³ SO ⁴ Ca saturé	750 cm ³ de solution à : 0,6 gr. CaO/litre 1,75 gr. SO ⁴ Ca/litre
	Chaux libérée	Chaux libérée
	—	—
Au bout de 48 h....	75 mgr.	quelques mgr.
Au bout de 3 mois...	160 mgr.	50 mgr.

Cette libération très faible de chaux est due vraisemblablement à l'hydrolyse de l'hydrate de silicate dicalcique. Elle est évidemment moins appréciable dans le flacon B, dont l'eau de chaux limite le phénomène hydrolytique. Mais *il n'y a pas fixation de sulfate de chaux*. Il nous apparaît donc qu'il n'y a pas de combinaison possible du genre :



La gehlénite fixe-t-elle SO⁴Ca ?

LE FAIT : Le corps SiO². Al²O³. 2 CaO est susceptible de fixer du sulfate de chaux.

Nous avons préparé ce composé ternaire comme le précédent ; après mélange des constituants nous en avons fait une pâte avec de l'eau distillée ; nous l'avons mise en bâtonnets, qui après séchage ont été fondus au chalumeau oxy-acétylénique ; la fusion de SiO².

$Al^2O^3 \ 2 \ CaO$ est plus facile à réaliser que celle du silicate bicalcique; d'après RANKIN et WRIGHT la gehlénite fond vers 1590° . Certains ont d'ailleurs observé cette combinaison dans les laitiers de haut-fourneau.

Nous avons opéré également par trempe et le produit a été tamisé au 140. La formule du constituant obtenu est: $SiO^2 \cdot 1,02 \ Al^2O^3 \cdot 1,96 \ CaO$. Comme pour le laitier les essais de fixation ont été faits d'une part avec un solution de sulfate saturée neutre et d'autre part avec une solution de $SO^4Ca - CaO$.

Voici les résultats:

Flacon A		Flacon B		
—		—		
10 gr. de gehlénite		10 gr. de gehlénite		
750 cm ³ de sulfate à 2 gr./litre		750 cm ³ de solution à : 0,61 gr. CaO/litre 1,7 gr. SO ⁴ Ca/litre		
En solution (par litre)				
	CaO	SO ⁴ Ca	CaO	SO ⁴ Ca
	—	—	—	—
Au bout de 1 jour...	18,0 mgr.	2,00 gr.	0,200 gr.	0,17 gr.
Au bout de 8 jours..	17,5 mgr.	1,96 gr.	0,250 gr.	0,00 gr.
Au bout de 18 jours..	20,0 mgr.	1,98 gr.	—	—

L'agitation fut maintenue jusqu'au huitième jour. L'expérience B nous montre que *le constituant ternaire fixe très rapidement SO^4Ca en milieu alcalin*; la fixation est ici pratiquement complète en un jour ;

et comme pour le laitier on a corrélativement disparition de la chaux.

Par contre, sans chaux, aucun phénomène appréciable. *Le sulfate ne peut donc pas se fixer sans un apport de chaux.* La gehlénite est trop faiblement hydrolysée pour que la chaux libérée puisse intervenir dans la réaction; on n'a en effet qu'une alcalinité de 20 milligrammes CaO par litre.

L'observation microscopique est toujours sans résultat intéressant. Nous avons refait plusieurs expériences pour rechercher la limite de saturation. Apparemment on ne peut fixer plus de 10 % de SO^4Ca . Nous avons pensé que cette limite était imposée par des phénomènes physiques: formation à la surface des grains d'un composé empêchant toute réaction ultérieure; nous avons essayé d'augmenter la limite en rebroyant le produit pour changer les surfaces, mais la fixation du sulfate fut insignifiante. Après séchage nous avons employé le procédé d'analyse immédiate à l'eau bouillante. Sur 2 grammes il passe en solution:

CaO acidimétrique	64 milligrammes
Al^2O^3	33 milligrammes
SO^4Ca	145 milligrammes

$$\frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{\text{SO}^4\text{Ca}} = 0,23$$

Nous allons vérifier plus loin que ce rapport est encore inférieur à 0,3 dans le cas où l'on fixe SO^4Ca sur la gehlénite hydratée sous pression.

Influence de l'hydratation sur les propriétés de la gehlénite

LE FAIT DE LA PRISE SOUS PRESSION

Dans le but de modifier l'état de la gehlénite, nous avons enfermé dans un autoclave en acier un petit bécher contenant quelques grammes de corps synthétique tamisé avec de l'eau distillée. Après quelques heures de chauffage sous 25 kilogr. de pression de vapeur d'eau, nous avons constaté que la gehlénite avait fait prise; nous avons un petit bloc blanc très dur. Après concassage, séchage sous vide sulfurique et pulvérisation, on trouve que la teneur en eau est de 13,5 %. Pour un chauffage sous pression plus prolongé on a 16 % d'eau dans les mêmes conditions de séchage.

Les essais de fixation furent faits comme précédemment:

	Flacon A		Flacon B	
	—		—	
	3 gr. gehl. hydratée		3 gr. gehl. hydratée	
	500 cm ³ solution de		500 cm ³ de solution à :	
	sulfate à 2,06 gr./litre		0,65 gr. CaO/litre 1,7 gr. SO ⁴ Ca/litre	
	CaO	En solution (par litre) SO ⁴ Ca	CaO	SO ⁴ Ca
	—	—	—	—
Au bout de 1 jour...	14 mgr.	2,06 gr.	415 mgr.	1,1 gr.
Au bout de 8 jours..	28 mgr.	2,05 gr.	145 mgr.	0,17 gr.
Au bout de 15 jours..	28 mgr.	2,02 gr.	—	—

Au bout de 8 jours on cesse d'agiter les deux flacons. Dans l'essai B où il y a la chaux la fixation se produit avec une vitesse du même ordre que celle obtenue avant l'hydratation; le dosage des eaux-mères avant et après nous montre déjà que l'absorption est plus considérable. Fait intéressant à noter: une partie du produit a fait prise dans le flacon. Nous en avons alors enlevé le contenu et nous l'avons essoré. Après séchage et tamisage l'analyse donne 27 % d'eau et 21 % de sulfate de chaux dans la poudre. *Cette fois on voit au microscope quelques bâtonnets épars dans l'ensemble.*

L'extraction à l'eau bouillante nous donne pour deux essais de 1 gramme avec des durées différentes:

EN SOLUTION	DURÉES D'ÉPUISEMENT	
	2 - 4 minutes	15 minutes
	Mgr.	Mgr.
CaO acidimétrique	72,0	74,0
SiO ²	2,5	2,8
Al ² O ³	41,2	42,0
SO ⁴ Ca	200,0	208,0

A ces 41 milligrammes d'alumine *pourraient correspondre* 135 milligr. de SO⁴Ca sous forme de sulfosel. Cette expérience montre bien *l'analogie des phénomènes* observés ici avec ceux que l'on constate pour le laitier; comme dans le cas de ce dernier, l'existence d'une combinaison autre que le sulfosel est mise en évidence par le rapport trop faible entre l'alumine et

le sulfate de chaux. D'autre part ici pour 21 % de sulfate fixé on aurait 31 % d'eau en admettant l'hypothèse du sulfo-sel; le dosage ne nous donne que 27 % et une partie de cette eau doit être attribuée à la gehlénite, car nous avons vu qu'elle avait déjà fixé de l'eau à l'autoclave.

Dans l'essai sans chaux A : pas de fixation et l'ordre de grandeur de la chaux libérée par l'hydrolyse est le même que dans le cas de la gehlénite anhydre. De plus il n'y a pas même d'agglomération après deux mois de repos.

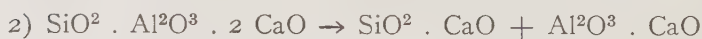
*
**

Ceci nous démontre que *sous pression la gehlénite s'hydrate purement et simplement*. On aurait pu envisager en effet une des deux réactions suivantes sous l'influence de la vapeur d'eau et de la température élevée :



Mais le silicate bicalcique libéré abandonnerait aux eaux-mères A une quantité de chaux plus grande que celle que l'on observe, et cette quantité irait en augmentant avec le temps comme nous l'avons observé précédemment.

L'hypothèse est à rejeter.



Cette réaction n'a pas non plus eu lieu, car on aurait une libération de chaux plus élevée dans l'essai A et la présence de l'aluminate monocalcique

qui se dissoudrait, entraînerait inévitablement dans les conditions où l'on opère une précipitation de sulfo-sel et cela très rapidement.

L'étude de la gehlénite avant et après traitement à l'autoclave apporte des résultats qui sont en faveur d'une simple hydratation. On a traité par 500 cm³ d'eau bouillante uniformément pendant 2-3 minutes, deux grammes de gehlénite anhydre, puis de la gehlénite hydratée 10 heures à l'autoclave et enfin la même hydratée 40 heures à l'autoclave. Les deux derniers produits étaient séchés deux jours sous vide sulfurique avant d'être pesés. On a en solution :

	SiO ²	Al ² O ³	CaO
	—	—	—
	Mgr.	Mgr.	Mgr.
Gehlénite anhydre	6,0	16,0	16,0
Gehlénite hydratée 10 h . . .	4,0	19,0	19,0
Gehlénite hydratée 40 h . . .	4,0	15,8	16,0

Tous ces chiffres sont analogues. Ils démontrent que l'on a affaire au même produit avant et après hydratation.

Nota. — C'est cependant à l'aide de la réaction 2, réaction intermédiaire qui se produit lentement au contact de la solution et qui est très limitée, qu'il est possible d'expliquer la formation du sulfo-sel, S'IL EXISTE.

Conclusion

Les expériences de fixation de SO^4Ca sur la gehlénite permettent de supposer que c'est à ce constituant ternaire qu'il faille imputer la fixation du sulfate de chaux par le laitier. Comme avec ce dernier UNE PARTIE peut se trouver sous forme de sulfo-sel, non visible au microscope; le reste dont la proportion est fort variable entrerait *dans le réseau de la gehlénite* en perdant ses propriétés; *on aurait formation d'un composé analogue aux zéolithes.*

Mais le rôle indispensable de la chaux dans des réactions de ce type, paraît moins clair que dans l'hypothèse de la formation du sulfo-sel.

FIXATION DU SULFATE DE CHAUX SUR D'AUTRES CIMENTS

Nous avons utilisé dans cette expérience le ciment Prompt déjà étudié (page 56). Nous avons fixé du sulfate de chaux dans les mêmes conditions qu'avec le laitier et la gehlénite. Nous agitions 4 gr. de ciment Prompt avec un litre d'eau-mère contenant :

CaO	0,700 gr.
SO ⁴ Ca	1,86 gr.

Après 40 heures d'agitation on essore et sèche deux jours sous vide sulfurique.

Au microscope on observe quelques très petits bâtonnets épars au milieu des grains de ciment ; *toujours pas trace de grandes aiguilles*. Cependant l'analyse révèle 17 % de sulfate de chaux fixé dans le produit hydraté et séché, ce qui *représenterait* 40 % de sulfo-aluminate.

Mais ici encore certains faits militent contre l'existence du sel de Candlot, comme pour le ciment de laitier d'ailleurs ;

1° EAU D'HYDRATATION

En admettant la formule habituelle du sulfo-sel nous avons vu que l'on avait :

$$\frac{\text{Eau d'hydratation}}{\text{SO}^4\text{Ca fixé}} = 1,53$$

On devrait avoir : $17 \% \times 1,53 = 26 \% \text{ D'EAU}$. Ceci est un minimum car l'eau d'hydratation des autres constituants augmenterait encore ce pourcentage.

L'analyse par perte au feu nous donne seulement 12,4 %. Nous sommes loin de la teneur théorique.

2° ANALYSE IMMÉDIATE A L'EAU BOUILLANTE

Par un épuisement enlevant tout ce qui est soluble, on obtient pour 2 grammes (hydraté mais séché) :

Al ² O ³	82 mgr.
SO ⁴ Ca	340 mgr.

$$\frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{\text{SO}^4\text{Ca}} = 0,24$$

Rapport encore inférieur au rapport théorique, mais cette fois d'assez peu. Ici encore remarque faite plusieurs fois : l'hydratation en présence de sulfate de chaux a beaucoup augmenté la quantité des aluminates. La quantité de ciment anhydre correspondant à l'essai libérerait 55 milligrammes de Al²O³ ; nous en trouvons maintenant 82.

3° Dans l'analyse immédiate à l'eau bouillante, pour de faibles durées d'épuisement, on n'extrait pas en une seule opération toute l'alumine et tout le sulfate de chaux. Par une deuxième opération on en extrait encore. Ce qui est important ici c'est que le *rapport entre l'alumine et le sulfate de chaux passant en solution n'est pas le même d'une extraction à l'autre.*

Ainsi pour deux courtes extractions successives sur la même prise d'essai on a :

1)	Al ² O ³	42,6 mgr.
	SO ⁴ Ca	260,0 mgr.

$$\frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{\text{SO}^4\text{Ca}} = 0,16$$

2)	Al ² O ³	21,0 mgr.
	SO ⁴ Ca	41,0 mgr.

$$\frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{\text{SO}^4\text{Ca}} = 0,50$$

Lorsqu'on dissout un composé défini très soluble et non hydrolysable, on a dans la solution un rapport constant entre les constituants; nous ne constatons ici rien de semblable.

Les conclusions de cette nouvelle expérience sont à rapprocher de celles tirées de l'étude des ciments métallurgiques.

Elles mettent fortement en doute l'existence du sulfo-aluminate de chaux dans les ciments hydratés.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
CHAPITRE PREMIER. — <i>Etude du dosage de la chaux libre dans les ciments anhydres et hydratés</i>	
Action du glycol sur les aluminates de chaux hydratés	14
Préparation des différents aluminates	16
Interprétation des résultats	26
Action du glycol sur les silicates de chaux hydratés.	29
CHAPITRE II. — <i>Application aux ciments du dosage de la chaux libre</i>	
Clinker n° 1 A	34
Clinker n° 2	35
Ciments métallurgiques sulfatés	36
Ciment métallurgique à prise rapide	38
Ciment prompt	39
Ciment alumineux	40
Conclusions	41
CHAPITRE III. — <i>Analyse immédiate des aluminates anhydres et hydratés. Théorie de constitution et étude de leur solubilité</i>	
Dissolution de l'aluminate monocalcique anhydre.	44
Dissolution de l'aluminate monocalcique après prise	47
Solubilité des aluminates polycalciques hydratés.	48
Conclusions	51

	Pages
CHAPITRE IV. — <i>Application de l'analyse immédiate des aluminates aux ciments anhydres et hydratés</i>	53
Clinker n° 1 A	53
Clinker n° 2	54
Ciments métallurgiques sulfatés	55
Ciment métallurgique à prise rapide	56
Ciment prompt	56
Ciment alumineux	57
<i>Conclusions</i>	59
CHAPITRE V. — <i>Etude des ciments de laitier. Recherche des constituants de prise des ciments métallurgiques.</i>	61
1. Quels sont les constituants du laitier?	62
Il n'y a pas d'aluminate dans le laitier	64
Prise du laitier à l'autoclave	66
Le laitier fixe-t-il de la chaux?	68
2. Etude des conditions de fixation du sulfate de chaux	69
Quel est le composé qui se forme?	75
Examen d'un laitier ayant fixé SO^4Ca	78
Examen du ciment métallurgique	80
Examen du ciment Cilor	81
<i>Conclusions</i>	84
Influence des conditions de refroidissement du laitier	85
3. Quel est le constituant du laitier qui intervient dans la fixation de SO^4Ca ?	87
Le silicate bicalcique fixe-t-il SO^4Ca ?	88
La gehlénite fixe-t-elle SO^4Ca ?	89
Influence de l'hydratation sur les propriétés de la gehlénite	92
<i>Conclusions</i>	96
APPENDICE. — <i>Fixation du sulfate de chaux sur d'autres ciments</i>	97

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

RELATION ENTRE LES CONSTANTES PHYSIQUES ET LA CONSTITUTION EN CHIMIE ORGANIQUE

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 9 Octobre 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 9 Octobre 1936.

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

L. BRUNTZ.

